

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DE MECANOQUE**

**Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle  
LERTI**

Projet De Fin d'Etudes Pour l'Obtention Du Diplôme de Master en  
**Génie Mécanique Option Ingénierie des Matériaux et des Surfaces**

***Comportement Tribologique De la Phase MAX  $Ti_2AlN$***

**Proposé et encadré Par :**

***Dr.Y.HADJI***

**Co-promoteur :**

***Pr.N.TALA-IGHIL (CRTI)***

**Réaliser Par :**

***HAMAMTI Oussama***

***HAMZAOUI Billel***

**Année Universitaire 2018/2019**

## Remerciements

*La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui on voudrait témoigner toute notre gratitude.*

*On voudrait tout d'abord adresser toute notre reconnaissance au directeur de ce mémoire, Mr.HADJI Youcef , pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*On désire aussi remercier les chercheurs au niveau du CRTI Chéraga et spécialement notre Co-encadreur Mr TALA-IGHIL Nacer qui nous ont fournis les outils nécessaires à la réussite et au bon déroulement de notre travail expérimental*

*On voudrait exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui nous ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de notre démarche.*

*Enfin, On tient à témoigner toute notre gratitude à nos familles pour leur confiance et leur soutien inestimable toute au long de notre vie.*

# *Sommaire*

Résume ..... 3

Introduction générale..... 9

## **Chapitre I : LES PHASES MAX**

**1- Historique ..... 12**

**2- Structure ..... 12**

**2.1- Éléments chimiques ..... 12**

**2.2- Structure cristallographique ..... 13**

**3- Structure électronique des phases MAX ..... 16**

**4- Microstructure ..... 17**

**5- Élaboration des phases MAX ..... 18**

**5.1- Techniques d'élaboration .....18**

**5.2- Le frittage SPS ..... 20**

**5.3- Le frittage HP (Hot Pressing)..... 21**

**5.4- Compaction isostatique à chaud CIC (HIP Hot Isostatic Pressure)..... 21**

**6- Propriétés des phases MAX..... 21**

**6.1- Les propriétés électroniques..... 22**

**6.2- Propriété thermique ..... 23**

**6.3- Propriétés mécaniques..... 24**

**Conclusion ..... 30**

## **Chapitre II : Tribologie**

**Introduction..... 32**

**1- Histoire de la Tribologie..... 32**

**2- Mécanismes d'usure ..... 32**

**2.1- Usure abrasive ..... 34**

|  |           |
|--|-----------|
| 2.2- Usure adhésive .....                                  | 40        |
| 2.3- Usure corrosive (ou tribochimique) .....              | 40        |
| 2.4- Usure par fatigue .....                               | 41        |
| 3- Tribomètre type ‘’pion sur disque’’ .....               | 41        |
| 4- Tribologie des céramiques .....                         | 43        |
| 5- Frottement et usure des céramiques.....                 | 43        |
| 6- Tribologie des matériaux lamellaires .....              | 44        |
| 7- Comportement tribologique de matériaux lamellaires..... | 44        |
| 8- Comportement tribologique des phases MAX .....          | 45        |
| <b>Conclusion .....</b>                                    | <b>47</b> |

### **Chapitre III : Partie expérimentale**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction.....</b>                                    | <b>49</b> |
| <b>1- Synthèse de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlN.....</b>   | <b>49</b> |
| 1.1-Poudres utilisées .....                                 | 49        |
| <b>2- Découpage de l'échantillon .....</b>                  | <b>50</b> |
| 2.1- Découpage EDM à fil (usinage par électroérosion) ..... | 50        |
| <b>3- Préparation métallographique .....</b>                | <b>51</b> |
| <b>4- CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE.....</b>             | <b>52</b> |
| 4.1- Caractérisation par Diffraction des Rayons X .....     | 52        |
| 4.2- Microscopie électronique à balayage.....               | 55        |
| 4.2.1- Les électrons secondaires (SEI) .....                | 55        |
| 4.2.2- Les électrons rétrodiffusés .....                    | 56        |
| 4.2.3- Les Rayons X (photons X) EDS .....                   | 57        |
| <b>5- Tribomètre type ‘’pion sur disque’’ .....</b>         | <b>58</b> |
| 5.1- Perte de masse .....                                   | 60        |
| <b>6- Spectroscopie RAMAN.....</b>                          | <b>62</b> |

### **Chapitre IV : Interprétation des résultats**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction .....</b>                      | <b>64</b> |
| <b>1- Diffraction des Rayons X (DRX) .....</b> | <b>65</b> |

|  |    |
|--|----|
| 2- Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....                      | 67 |
| 3- Etude du Comportement Tribologique de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlN dense .... | 68 |
| 4- Essai pion sur disque .....   | 69 |
| 4.1- Analyses de trace d'usure de l'échantillon de un jour.....                      | 70 |
| 4.2- Analyse de la trace d'usure de l'échantillon de dix jours.....                  | 72 |
| 4.3- Analyse Raman.....  | 73 |
| 5- Calcule d'usure .....   | 76 |
| 6- Echantillon poreux .....  | 77 |
| 6.1- Essais Pion sur disque.....   | 77 |
| <br>   |    |
| Conclusion générale .....  | 81 |

# Liste des figures

## Chapitre I

- Figure I.1 :** Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables.....13
- Figure I.2 :** La maille élémentaire des phases MAX : a- structure 211 b- structure 312 et c- structure 413.....14
- Figure I.3** Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413.....15
- Figure I.4** Image METHR de  $Ti_3SiC_2$  montrant l'aspect nanolamellaires des phases MAX.15
- Figure I.5** (a) Représentation schématique du plan (110) d'une phase  $M_3AX_2$ , (b) Remplacement des plans A par des plans C qui résulte en une structure maclée, (c) Démaillage par rotation autour de l'axe montré en (b) conduit au plan (110) de TiC. ....16
- Figure I.6** Observation optique du  $Ti_3SiC_2$  HIP 1450°C (a) Structure FG t=8h (b) Structure CG-FG t=16h (c) structure CG t= 24h..... 17
- Figure I.7 :** Le principe de frittage en phase solide.....19
- Figure I.8 :** résistivité électrique de quelques phases MAX en fonction de la température...22
- Figure I.9 :** Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile.....25
- Figure I.10 :** Courbes déformation-contrainte de  $Ti_3SiC_2$  à différentes températures..... 28

## Chapitre II

- Figure II.1 :** Schéma représentatif des modes d'usure: (a) Usure abrasive par micro coupe d'une surface ductile; (b) usure adhésive ; (c) Flux d'usure accumulé par un flux de cisaillement plastique; (d) Usure par fatigue via l'initiation de fissure et propagation; (e) l'usure corrosive fracture des tribo-films ductiles (f) Usure corrosive par délamination des tribo-films fragiles; (g) Usure corrosive par accumulation d'un flux plastique de cisaillement des tribo-films ductiles; (h) usure corrosive par écrasement des tribo-films; and (i) Usure par fusion via une fusion locale et transfert ou diffusion.....34
- Figure II.2** Usure abrasive a deux corps.....36
- Figure.II.3** Usure abrasive à trois corps fermés.....37

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure II.4</b> Usure abrasive à trois corps ouverts.....  | <b>38</b> |
| <b>Figure II.5</b> Modes d'usure pour les métaux.....   | <b>39</b> |
| <b>Figure II.6</b> La position du pion par rapport au repère fixe.....  | <b>42</b> |
| <b>Figure II.7</b> La variation du coefficient de frottement en fonction de la distance des différentes phases MAX..... | <b>46</b> |

### **Chapitre III**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure III.1</b> Imagerie microscopique électronique à balayage (MEB) de fil de découpage              | <b>50</b> |
| <b>Figure III.2</b> Polisseuse utilisée lors de la préparation métallographique.....                      | <b>51</b> |
| <b>Figure III.3</b> Phénomène de diffraction sur les atomes.....  | <b>52</b> |
| <b>Figure III.4</b> Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte..         | <b>53</b> |
| <b>Figure III.5</b> Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8.....  | <b>54</b> |
| <b>Figure III.6</b> Illustration de l'interaction électron-matière.....                                   | <b>55</b> |
| <b>Figure III.7</b> Électron secondaire et paire d'interaction.....                                       | <b>56</b> |
| <b>Figure III.8</b> : Électron rétrodiffusé et paire d'interaction.....                                   | <b>57</b> |
| <b>Figure III.9</b> les rayons X (photons X) et paire d'interaction.....                                  | <b>58</b> |
| <b>Figure III.10</b> : Tribomètre de marque TRIBOtechnic (Pin-On-Disc TRIBOtester) utilisée (CRTI). ..... | <b>59</b> |
| <b>Figure III.11</b> : Balance de précision de $10^{-4}$ de marque KERN.....                              | <b>60</b> |
| <b>Figure III.12</b> : Illustration de la diffusion de la lumière.....                                    | <b>62</b> |
| <b>Figure III.13</b> : Principe du micro-spectromètre RAMAN.....  | <b>63</b> |

### **Chapitre IV**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure IV.1</b> XRD Ti <sub>2</sub> AlN Dense.....   | <b>66</b> |
| <b>Figure IV.2</b> XRD Ti <sub>2</sub> AlN Poreux.....  | <b>66</b> |
| <b>Figure IV.3</b> Imagerie MEB de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlN dense.....                                     | <b>67</b> |
| <b>Figure IV.4</b> Imagerie SEI de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlN poreux.....                                    | <b>68</b> |
| <b>Figure IV.5</b> Image de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlN dense avant essai pion sur Essai pion sur disque..... | <b>69</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figure IV.6</b> Coefficient de friction de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlN Dense (1 jour).....   | <b>69</b> |
| <b>Figure IV.7</b> Imagerie en microscopie électronique à balayage (EDS) de la trace d'usure du l'échantillon de un jour et l'analyses chimique ponctuelle sur les points <b>A1</b> et <b>A2</b> .....   | <b>70</b> |
| <b>Figure IV.8</b> Coefficient de friction de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlN Dense (10 jours).....   | <b>71</b> |
| <b>Figure IV.9</b> Imagerie en microscopie électronique à balayage (EDS) de la trace d'usure du l'échantillon de dix jours et l'analyses chimique ponctuelle sur les points <b>A3</b> et <b>A4</b> ..... | <b>72</b> |
| <b>Figure IV.10</b> L'analyse Raman de la trace d'usure de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlN dense après dix jours de polissage au niveau des points <b>A3</b> et <b>A4</b> .....                        | <b>73</b> |
| <b>Figure IV.11</b> Coefficient de friction de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlN Dense (un jour et dix jours) sous les charges 1 et 10 N.....   | <b>74</b> |
| <b>Figure IV. 12</b> Coefficient de friction de la phase MAX Ti <sub>2</sub> AlN Dense (un jour et dix jours) sous les charges 4 et 7 N.....   | <b>75</b> |
| <b>Figure IV.13</b> : l'échantillon poreux utilisé pour les essais tribologiques.....  | <b>77</b> |
| <b>Figure IV.14</b> : Coefficient de friction de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlN Poreux en fonction de la distance de glissement a) après un jour de polissage b) après deux mois de polissage.....    | <b>78</b> |
| <b>Figure IV.15</b> Coefficient de friction de l'échantillon Ti <sub>2</sub> AlN Poreux en fonction de la distance de glissement a) mis dans l'acétone b) mis dans l'eau.....                            | <b>79</b> |

## LISTE DES TABLEAUX

|  |            |
|--|------------|
| <b>Tableau I.1:</b> La résistivité et la conductivité électrique de quelques composés binaires et ternaires.....   | <b>23.</b> |
| <b>Tableau I.2 :</b> Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient de Poisson $\nu$ de certaines phases MAX.....                     | <b>27</b>  |
| <b>Tableau I.3</b> Comparaison entre les propriétés des métaux et des céramiques.....  | <b>30</b>  |
| <b>Tableau.II.1</b> les valeurs du coefficient de frottement des phases MAX à haute température après essai pion sur disque, la bille en Alumine $Al_2O_3$ ..... | <b>46</b>  |
| <b>Tableau III.1 :</b> Caractéristique des poudres utilisées pour l'élaboration de phase MAX $Ti_2AlN$ . .....   | <b>49</b>  |
| <b>Tableau III.2 :</b> Les conditions des essais tribologique.....   | <b>59</b>  |
| <b>Tableau III.3</b> Les propriété physique de la bille en acier 100Cr6.....   | <b>60</b>  |
| <b>Tableau IV.1</b> Taux d'usure et perte de masse de l'échantillon dense .....  | <b>76</b>  |

# Résumé

La présente étude s'intéresse au comportement en frottement sec de la phase MAX  $Ti_2AlN$ . Les phases MAX sont de nouvelles céramiques nanolamellaires, qui lient certaines propriétés des céramiques et métaux, dont le comportement tribologique est très peu connu à ce jour. Il est montré ici, à l'aide d'expériences sur tribomètres.

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement tribologique de la phase MAX  $Ti_2AlN$  élaboré par Hot pressing HP (fourni par le laboratoire MAX/MXéne research group Drexel University Philadelphia USA), l'étude tribologique dans notre cas consiste à faire des essais par la méthode du pion sur disque en utilisant une bille en acier 100Cr6 comme antagoniste.

Le comportement tribologique de l'échantillon de la phase max  $Ti_2AlN$  dense, a indiqué que le coefficient de friction a été au alentour de 0.9, ainsi que une période transitoire ne dépasse pas une distance de 150m.

Les résultats sur l'échantillon  $Ti_2AlN$  poreux, ont indiqués qu'il n'y a avait pas une différence entre l'échantillon dense et poreux, par contre un allongement de la période transitoire a été constaté. Et ca est dû à la formation des hydroxydes qui jouent le rôle d'un lubrifiant solide, où les porosités représentent des sites qui favorisent leur formation.

## ملخص

بحث هذه الدراسة في سلوك الاحتكاك الجاف لمرحلة MAX Ti2AlN. المراحل MAX هي سيراميك nanolamellar جديد ، والذي يربط بعض خصائص السيراميك والمعادن ، التي لا يعرف سلوكها القبلي حتى الآن. هو مبين هنا ، وذلك باستخدام تجارب على أجهزة القياس.

الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك القبلي لمرحلة MAX Ti2AlN التي طورتها شركة HP Press Hot (التي قدمتها مجموعة MAX \ MXéne للأبحاث في جامعة Drexel في فيلادلفيا بالولايات المتحدة الأمريكية). اختبارات pion-on-disk باستخدام كرة فولاذية Cr6100 كخصم.

أوضح السلوك القبلي لعينة المرحلة Ti2AlN ذات الكثافة القصوى ، أن معامل الاحتكاك كان حوالي 0.9 ، وكذلك لا تتجاوز الفترة المؤقتة مسافة 150 متر.

أشارت النتائج على عينة Ti2AlN التي يسهل اختراقها أنه لا يوجد فرق بين العينة الكثيفة والمسامية ، بينما لوحظت زيادة في الفترة الانتقالية. ويرجع ذلك إلى تكوين هيدروكسيدات تعمل كمواد تشحيم صلبة ، حيث تمثل المسامية مواقع تعزز تكوينها.

## ***Abstract***

This study investigates the dry friction behavior of the MAX Ti<sub>2</sub>AlN phase. The MAX phases are new nanolamellar ceramics, which link certain properties of ceramics and metals, whose tribological behavior is very little known to date. It is shown here, using experiments on tribometers.

The objective of this work is to study the tribological behavior of the MAX Ti<sub>2</sub>AlN phase developed by Hot pressing HP (provided by the MAX \ MXéne research group Drexel University Philadelphia USA), the tribological study in our case consists in making pion-on-disk tests using a 100Cr6 steel ball as an antagonist.

The tribological behavior of the sample of the dense max Ti<sub>2</sub>AlN phase, indicated that the coefficient of friction was around 0.9, as well as a transient period does not exceed a distance of 150m.

The results on the porous Ti<sub>2</sub>AlN sample indicated that there was no difference between the dense and porous sample, whereas an increase in the transient period was observed. And this is due to the formation of hydroxides that act as a solid lubricant, where porosities represent sites that promote their formation

## *Introduction générale*

Au cours des années soixante, les travaux de Jeitschko, Nowotny et leurs collègues sur l'élaboration des carbures et nitrures, ont permis la découverte de plus d'une centaine de nouveaux matériaux. Dénommés Les phases H \_ ou Hägg \_ firent partie de cette découverte, mais n'attirèrent pas l'attention de la communauté scientifique de l'époque. Ce n'est que depuis une dizaine d'années que l'étude de ces phases particulières, précurseurs de ce que Barsoum et son équipe ont par la suite nommé les phases MAX.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaires, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques. Pour les propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques, ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants : leur module de Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques. Cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents : ils sont usinables, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts. La combinaison particulière de ces propriétés est l'expression de la combinaison des trois types de liaisons dans leur structure. Le  $Ti_3SiC_2$  est la phase MAX la mieux caractérisée à ce jour, bien que de nombreuses questions subsistent sur les différentes facettes de son comportement.

En raison de sa faible dureté, le  $Ti_3SiC_2$  polycristallin démontre un mauvais comportement tribologique avec certaines antagonistes, comme le  $Al_2O_3$ , et le  $Ti_3SiC_2$  lui-même, pour surmonter les contraintes d'utilisation de ce matériau, des particules dures comme le  $SiC$  et le  $TiC$  ont été incorporés dans la matrice de  $Ti_3SiC_2$ , ce qui a amélioré considérablement la résistance à l'usure de ce dernier [1.2]. Le  $Ti_3SiC_2$  était introduit aussi dans des matrices de certains intermétalliques comme le  $TiAl$ , et  $Ni_3Al$ , où il y a eu une amélioration remarquable par rapport au comportement tribologique contre le  $Si_3N_4$  et l' $Al_2O_3$ , qui se manifeste par une augmentation de la résistance à l'usure et une diminution du coefficient de friction. La présence du  $Ti_3SiC_2$  dans ce cas joue le rôle d'un lubrifiant [3.4]

La présente étude porte sur le comportement tribologique de la phase MAX  $Ti_2AlN$  en frottement sec, vu que les études antérieures n'ont pas abordé le comportement tribologique de cette phase, on a proposé de voir le comportement en frottement de  $Ti_2AlN$  ou cette étude

s'inscrit dans un cadre plus global d'étude des phases MAX, afin de pouvoir tirer parti de leurs propriétés inusuelles, en vue d'applications potentielles pour ces matériaux.

L'étude de ce matériau particulier sera également l'occasion de montrer comment l'utilisation de méthodes de dépouillement appropriées - spécialement développées lors de cette étude - fournissent des outils efficaces pour l'expertise des phénomènes. Ces outils sont mis en pratique pour l'étude des phénomènes transitoires, qui se manifestent en particulier dans le comportement tribologique du Ti<sub>2</sub>AlN.

Et plus généralement lors d'essais dans des conditions de frottement sec.

Ce mémoire est organisé selon quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré à la présentation des phases MAX, leurs structures et de leurs différentes propriétés physiques et mécaniques.

Le deuxième chapitre va traiter les différentes notions sur la tribologie, ainsi l'état de l'art sur le comportement tribologique des phases MAX

Le troisième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour cette étude depuis la synthèse du matériau étudié jusqu'à l'expertise des traces d'usure obtenues après les essais tribologique en frottement sec.

Le quatrième chapitre d'abord est consacré pour l'étude microstructurale de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlN fourni par le laboratoire MAX/MXene research group le Département of Materials Science and Engineering Université de Philadelphia USA, la deuxième partie de ce chapitre consiste à mesurer et à comprendre le comportement tribologique de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlN poreux et dense.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives possible de ce travail de recherche sera donnée.

# Concepts généraux sur les phases MAX

## 1- Historique :

Dans les années soixante le groupe de H. Nowotny et W. Jeitschko [1] à Vienne ont pu synthétiser plus de 100 nouveaux carbures et nitrures ces derniers ont été nommés les phases de Hagg ou «H phases» ils avaient une formule chimique de  $M_2X$  avec (M qui est un métal de transition, C qui est le carbone ou l'azote).

En 1970 [5,6] un groupe russe a fait une publication sur la synthèse du  $Ti_2AlN$  et  $Ti_2AlC$  et sur ce travail l'équipe russe a annoncé que la micro-dureté des phases synthétisées était entre 21GPa et 24GPa, ce qui n'est pas compatible avec les valeurs trouvées récemment par les autres équipes de recherches.

Puis les recherches concernant ces phases de Hagg « phases H » ont été abandonnées jusqu'en 1996 [7,8] quand Barsoum et El-Raghy ont réussi à synthétiser des échantillons de  $Ti_3SiC_2$  et ont découvert que ce matériau dispose des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques, comme les métaux il est un bon conducteur électrique et thermique, il est facilement usinable, outre il a des propriétés semblables à celle des céramiques, il est super résistant à l'oxydation et aux chocs thermiques à haute température, et possède un module de Young élevé.

## 2-Structure :

### 2.1- Éléments chimiques :

Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique  $M_{n+1}AX_n$  avec:

M : un métal de transition (Ti, Cr.....)

A : un élément du groupe A du tableau périodique (Si, Al,.....).

X : l'azote (N) ou le carbone (C).

L'indice n varie de 1 à 3, et les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413. La figure (I.1) montre les différents éléments utilisés et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [9]

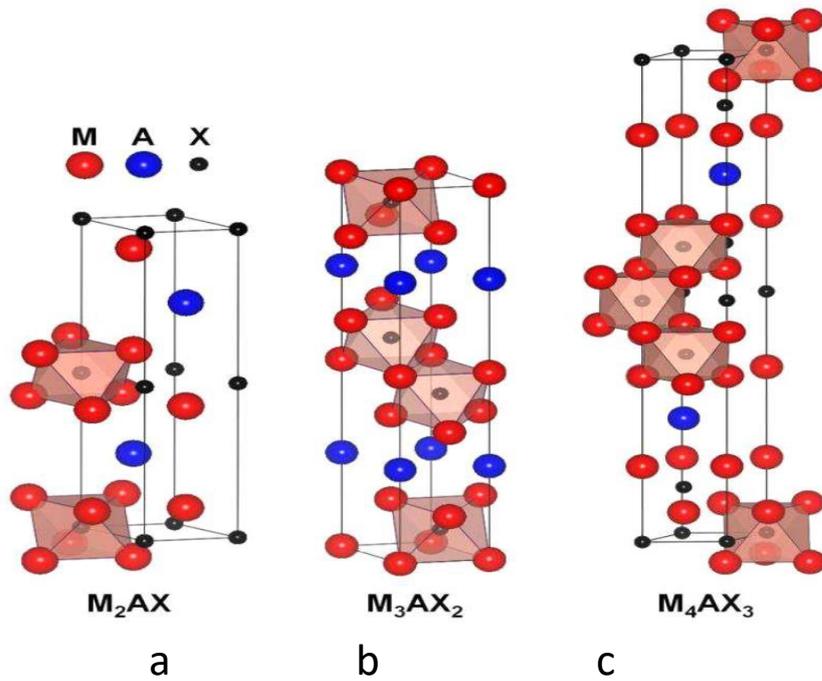
|         |          |           |                              |           |                  |           |              |           |            |          |           |  |           |           |           |           |            |    |
|---------|----------|-----------|------------------------------|-----------|------------------|-----------|--------------|-----------|------------|----------|-----------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|----|
| 1<br>IA |          |           |                              |           |                  |           |              |           |            |          |           |  |           |           |           |           | 18<br>VIIA |    |
| H       | 2<br>IIa | <b>M</b>  | <b>Métal de transition M</b> | <b>A</b>  | <b>Elément A</b> | <b>X</b>  | <b>Cou N</b> |           |            |          |           |  |           |           |           |           | He         |    |
| Li      | Be       |           |                              |           |                  |           |              |           |            |          |           |  | <b>B</b>  | <b>C</b>  | <b>N</b>  | <b>O</b>  | <b>F</b>   | Ne |
| Na      | Mg       | 3<br>IIIB | 4<br>IVB                     | 5<br>VB   | 6<br>VIB         | 7<br>VIIB | 8<br>VIII    | 9<br>VIII | 10<br>VIII | 11<br>IB | 12<br>IIB |  | <b>Al</b> | <b>Si</b> | <b>P</b>  | <b>S</b>  | <b>Cl</b>  | Ar |
| K       | Ca       | <b>Sc</b> | <b>Ti</b>                    | <b>V</b>  | <b>Cr</b>        | <b>Mn</b> | Fe           | Co        | Ni         | Cu       | Zn        |  | <b>Ga</b> | <b>Ge</b> | <b>As</b> | <b>Se</b> | <b>Br</b>  | Kr |
| Rb      | Sr       | Y         | <b>Zr</b>                    | <b>Nb</b> | <b>Mo</b>        | Tc        | Ru           | Rh        | Pd         | Ag       | <b>Cd</b> |  | <b>In</b> | <b>Sn</b> | <b>Sb</b> | <b>Te</b> | <b>I</b>   | Xe |
| Cs      | Ba       | <b>Lu</b> | <b>Hf</b>                    | <b>Ta</b> | W                | Re        | Os           | Ir        | Pt         | Au       | Hg        |  | <b>Tl</b> | <b>Pb</b> | <b>Bi</b> | <b>Po</b> | <b>At</b>  | Rn |

|            |                                  |                                  |   |                     |                     |                     |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| <b>211</b> | Ti <sub>2</sub> AlC              | Ti <sub>2</sub> AlN              | Hf <sub>2</sub> PbC                                 | Cr <sub>2</sub> GaC | V <sub>2</sub> AsC  | Ti <sub>2</sub> InN |
|            | Nb <sub>2</sub> AlC              | (Nb, Ti) <sub>2</sub> AlC        | Ti <sub>2</sub> AlN <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> | Nb <sub>2</sub> GaC | Nb <sub>2</sub> AsC | Zr <sub>2</sub> InN |
|            | Ti <sub>2</sub> GeC              | Cr <sub>2</sub> AlC              | Zr <sub>2</sub> SC                                  | Mo <sub>2</sub> GaC | Ti <sub>2</sub> CdC | Hf <sub>2</sub> InN |
|            | Zr <sub>2</sub> SnC              | Ta <sub>2</sub> AlC              | Ti <sub>2</sub> SC                                  | Ta <sub>2</sub> GaC | Sc <sub>2</sub> InC | Hf <sub>2</sub> SnN |
|            | Hf <sub>2</sub> SnC              | V <sub>2</sub> AlC               | Nb <sub>2</sub> SC                                  | Ti <sub>2</sub> GaN | Ti <sub>2</sub> InC | Ti <sub>2</sub> TiC |
|            | Ti <sub>2</sub> SnC              | V <sub>2</sub> PC                | Hf <sub>2</sub> SC                                  | Cr <sub>2</sub> GaN | Zr <sub>2</sub> InC | Zr <sub>2</sub> TiC |
|            | Nb <sub>2</sub> SnC              | Nb <sub>2</sub> PC               | Ti <sub>2</sub> GaC                                 | V <sub>2</sub> GaN  | Nb <sub>2</sub> InC | Hf <sub>2</sub> TiC |
|            | Zr <sub>2</sub> PbC              | Ti <sub>2</sub> PbC              | V <sub>2</sub> GaC                                  | V <sub>2</sub> GeC  | Hf <sub>2</sub> InC | Zr <sub>2</sub> TiN |
| <b>312</b> | Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> | Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> |   |                     |                     |                     |
|            | Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> |                                  |   |                     |                     |                     |
| <b>413</b> | Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> |                                  |   |                     |                     |                     |

**Figure I.1 :** Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [9]

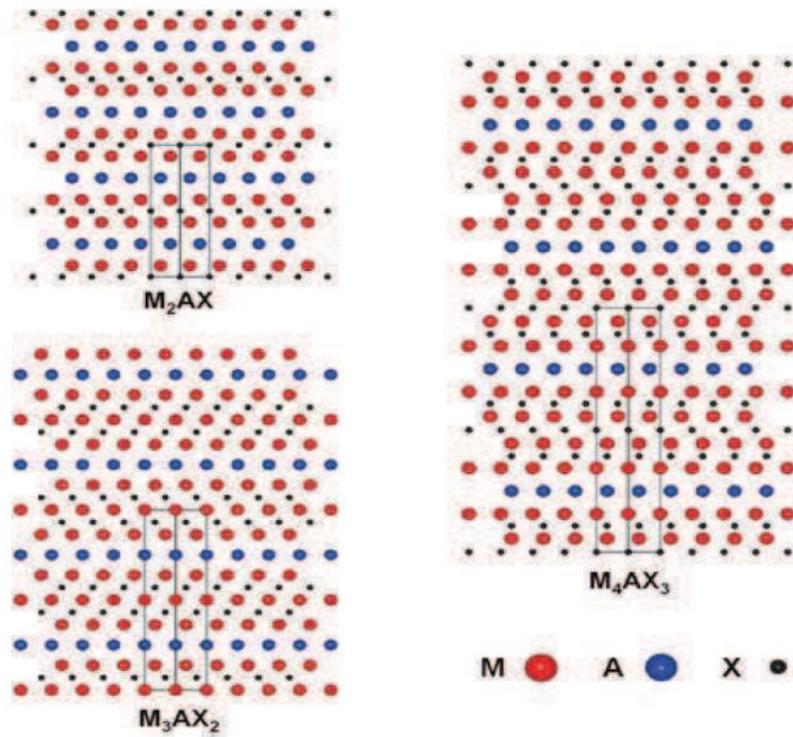
## 2.2- Structure cristallographique :

Les phases MAX présentent une structure hexagonale dont le groupe d'espace est P63/mmc. Les Figures (I.2.a, b et c) montrent, respectivement, la maille élémentaire des phases 211, 312 et 413 peut être décrite par l'empilement de  $\eta$  couches d'octaèdre M<sub>6</sub>X et d'une couche d'élément A. [10]

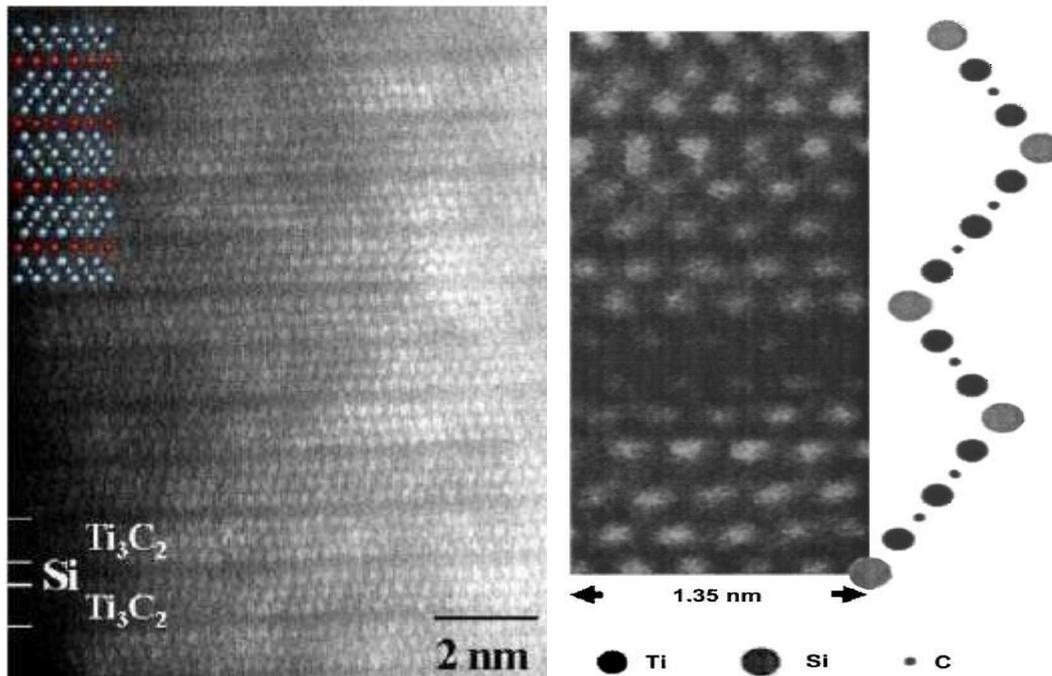


**Figure I.2** : La maille élémentaire des phases MAX : a- structure 211 b- structure 312 et c- structure 413

Les plans métalliques A sont donc séparés d'une couche d'octaèdres dans une phase  $M_2AX$  (ou 211), deux couches dans une phase  $M_3AX_2$  (ou 312) et trois couches dans une phase  $M_4AX_3$  (ou 413). Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR) [10]. Une image en Z-contraste de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  est présentée sur la Figure (I.3) et montre les empilements caractéristiques. Les octaèdres forment une structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition définissent des sites octaédriques, occupés par un atome de carbone ou d'azote.

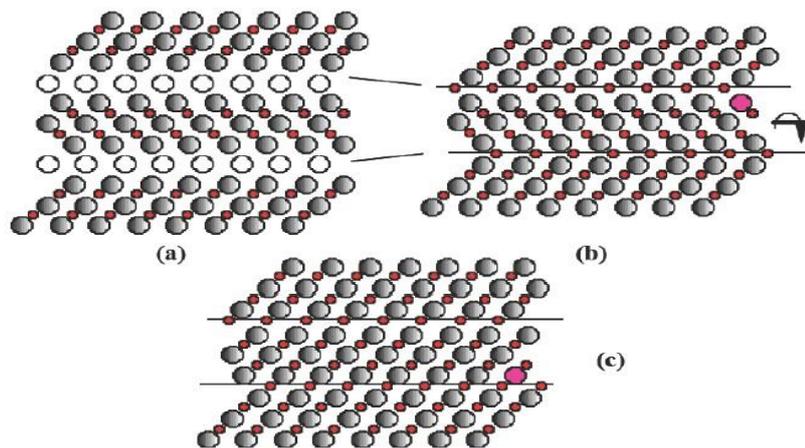


**Figure I.3** Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413 [10]



**Figure I.4** Image METHR de  $Ti_3SiC_2$  montrant l'aspect nanolamellaire des phases MAX [10].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase  $M_{n+1}AX_n$  et le composé binaire stœchiométrique  $M_{n+1}AX_n$  auquel elle s'apparente, il est important ici de rappeler leurs similarités structurales, ainsi, Barsoum a illustré la transformation de  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC$  par un processus comprenant trois étapes représenté schématiquement sur la figure (I.5), (a) on remplace tout d'abord les atomes de silicium par des atomes de carbone, il en résulte une structure de type NaCl fortement maclée où les plans précédemment occupés par les atomes de silicium sont maintenant des plans miroir, (b) on supprime ensuite le maillage entre unités  $Ti_3C_2$  adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe c, (c) on obtient ainsi un plan (110) de  $TiC$ , dans le cas de  $Ti_3SiC_2$  à cette transformation est associée à une diminution de 15% en volume de la maille,



**Figure I.5** (a) Représentation schématique du plan (110) d'une phase  $M_3AX_2$ , (b) Remplacement des plans A par des plans C qui résulte en une structure maclée, (c) Démaillage par rotation autour de l'axe montré en (b) conduit au plan (110) de  $TiC$ .

### 3- Structure électronique des phases MAX :

De manière générale, on retiendra que les principales liaisons interatomiques dans les phases MAX sont les suivantes :

- Les atomes M et X forment une liaison covalente forte dans les couches **M-X** ce qui contribue à la grande rigidité des phases MAX.
- La liaison **M-A** est généralement moins forte que la liaison **M-X**.
- La liaison métallique **Md -Md** domine la densité d'état au niveau de Fermi.

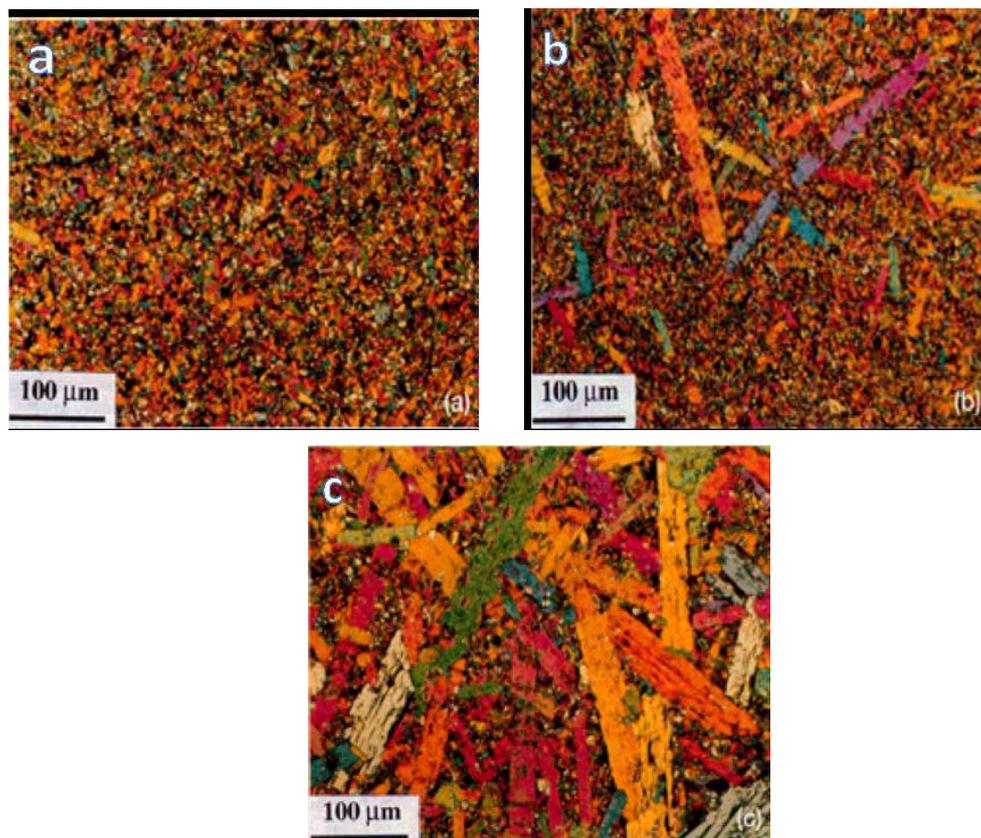
Cette dernière liaison est généralement la responsable de la bonne conductivité électrique, de type métallique, affichée par les phases MAX.

#### 4- Microstructure :

La structure générale d'une céramique peut être composée d'une phase ou plusieurs phases différentes séparées par des joints de grains, des défauts ou des impuretés peuvent être présents à cause du procédé d'élaboration.

El-Raghy et al. [11] ont étudié les structures finales obtenues lors de la synthèse de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  par pressage isostatique à chaud. Il a réussi à synthétiser trois types de microstructures, et cette dernière se change en fonction du temps de maintien et de la température. (Figure I.6)

- Une microstructure à grains fins notée **FG**.
- Une microstructure à gros grains notée **CG**.
- Une microstructure mixte de gros grains dans une matrice de grains fins.



**Figure I.6** Observation optique du  $Ti_3SiC_2$  HIP 1450°C (a) Structure FG t=8h (b) Structure CG-FG t=16h (c) structure CG t= 24h [7]

## **5- Élaboration des phases MAX :**

Différentes techniques de synthèse utilisées classiquement par les céramistes sont mises en œuvre pour fabriquer les phases MAX.

### **5.1- Techniques d'élaboration :**

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme, seul le verre peut être fondu, ayant une température de fusion relativement faible, les matériaux comme l'argile peuvent également être facilement travaillés après un ajout d'eau qui les rend malléables. Cependant, étant donné leur caractère réfractaire et leur grande fragilité, la plupart des céramiques techniques ne sont pas facilement mises en forme, cette technique est réalisée pour la synthèse des matériaux denses, basée sur le principe de frittage. Ce principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale, des techniques de projection peuvent également être utilisées pour obtenir des dépôts de ces matériaux, cette partie présente succinctement un certain nombre de ces procédés.

#### **Le frittage naturel**

##### **Définition**

Le frittage est un traitement thermique qui consiste à la consolidation ( soudage) des particules de poudres sans atteindre la température de fusion de l'un des constituants , qui peut être accompagné d'une pression dans le but d'avoir une densité presque égale à la densité théorique.

**Principe :** Le frittage est un phénomène qui n'est pas encore bien maîtrisé, de nombreux articles de la littérature s'attachent à en améliorer la compréhension ainsi qu'à tenter de le simuler, l'enjeu pour les céramistes est de réussir à obtenir une densité égale à la valeur théorique pour la céramique, en apportant la plus faible quantité d'énergie possible. Le principe de frittage sans ajout de pression est appelé frittage naturel[12], il existe trois types de frittage.

**Le frittage en phase solide :** Tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage, la densification passe par un changement de forme des grains, le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains.

**Le frittage en phase liquide:** Un liquide visqueux se forme, remplissant plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial, la densification se produit principalement par mise en solution et reprécipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.

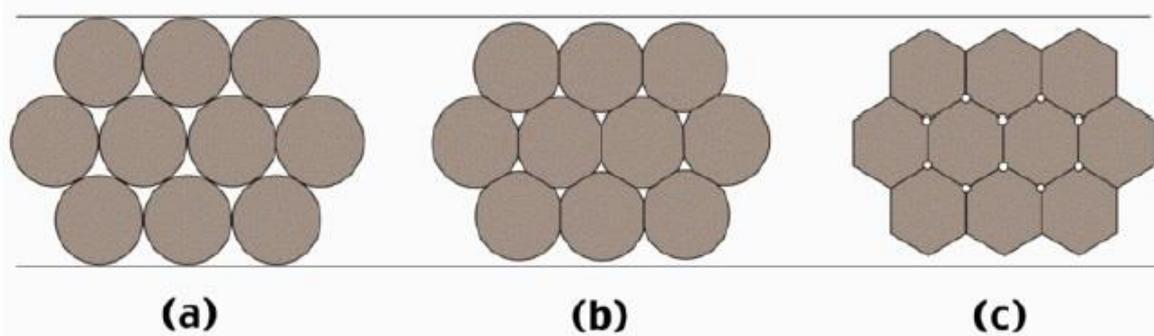
**Le frittage réactif :**

Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par précipitation du nouveau composé.

Le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense. Deux phénomènes entrent en jeu pour réaliser le frittage :

- Un phénomène d'augmentation de la taille des particules de la poudre préalablement compactée, la taille des grains et des pores augmentent ensemble dans la structure.
- Un phénomène de création et d'extension de joints de grains, suivi d'un grossissement de grains qui permet à la structure de se densifier c'est le frittage [13].

La maîtrise du procédé comme la température et le temps de maintien après compactage à froid est important.



**Figure I.7 :** Le principe de frittage en phase solide.

### **Les étapes du procédé sont donc les suivantes :**

1. Obtention de la poudre initiale par un procédé adéquat, ou mélange des poudres de base dans le cas d'un frittage réactif.
2. Compaction de cette poudre afin de lui donner la forme finale de la pièce (en tenant compte du retrait).
3. Mise à la température de frittage dans un four, en général sous atmosphère contrôlée pendant le temps de frittage. Plus la poudre sera fine ( $<1 \mu m$ ), plus l'énergie de surface sera importante et moins les porosités seront grandes, l'obtention d'une poudre de grande qualité est donc primordiale, la poudre de base peut avoir la composition de la céramique finale ou bien être constituée du mélange stœchiométrique des différents éléments, comme dans le cas du frittage réactif, dans ce cas, la création du matériau sa densification et sa mise en forme se font simultanément, si la poudre de base a la composition finale de la céramique, elle doit être obtenue par un autre procédé, les poudres de carbure et de nitrure de silicium sont par exemple obtenues par réaction du silicium sur le carbone et l'azote respectivement, la poudre d'alumine est fabriquée à partir de son composé hydraté, la bauxite, extraite du gisement, puis concassée, chauffée et tamisée afin d'obtenir la poudre finale .[14]

### **5.2 Le frittage SPS :**

Le frittage SPS est une méthode de densification, mettant en jeu l'application simultanée d'une force de compression uniaxiale et d'un courant électrique généralement continu et pulsé. C'est l'application de ce courant électrique, supposé passer à l'intérieur du compact frittant et/ou au sein du système de compaction (matrice et pistons presseurs) [15,16], qui permet l'élévation de température (par effet Joule et conduction) et le déclenchement des mécanismes microstructuraux impliqués dans le frittage. Cette technologie confère au SPS une de ses caractéristiques les plus intéressantes, la forte vitesse de montée en température accessible (jusqu'à  $600 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Les cycles thermiques sont donc très courts et pourraient répondre, sur ce point, aux exigences de cadences industrielles. Depuis ces dernières années, cette technique a connu un fort essor notamment avec la multiplication de ce type de machines à travers le monde.

### **5.3 Le frittage HP (Hot Pressing):**

Le pressage à chaud unidirectionnel (Hot Pressing HP) peut également être utilisé, la poudre est introduite et pressée dans un système identique à celui du SPS (matrice+pistons), Le cycle thermique s'effectue également sous vide. La seule différence avec le SPS est la manière de chauffer. Par HP, la matrice contenant la poudre est chauffée par radiation d'éléments chauffants, positionnés autour du système matrice / pistons destiné à la compaction du lit de poudre. Ainsi, l'échantillon est chauffé par conduction thermique de la surface externe de la matrice vers la poudre elle-même. La montée en température est beaucoup plus lente, au maximum 20-30 °C/min, le refroidissement prend quelques heures (vitesse de refroidissement HP= (10-15) °C/min, contre – (100-200) °C/min par SPS).

### **5.4 Compaction isostatique à chaud CIC (HIP Hot Isostatic Pressure) :**

La compaction isostatique à chaud (CIC) ou (HIP : Hot Isostatic Pressure) [17] est une technique qui permet de densifier ou de synthétiser des poudres afin d'avoir des pièces massives de taille et de formes plus ou moins complexe avec une microstructure uniforme et permet aussi d'appliquer la même pression dans toutes les directions pour le frittage de la céramique [18]. Cette technique consiste à capsuler ou envelopper une poudre compacté à froid, suivi d'un traitement thermique sous une pression isostatique, cette dernière peut atteindre les 200MPa, et une température de 2000°C, la pression est assurée par l'intermédiaire du gaz inerte (Argon, Azote). Sous la pression et la température la poudre se densifie, contrairement au frittage, le HIP permet de synthétiser des pièces massives à basses températures qui limitent ainsi le grossissement des grains.

## **6. Propriétés des phases MAX**

Les phases MAX combinent les meilleures propriétés des métaux et des céramiques, thermiquement, élastiquement, chimiquement et électriquement, les phases  $M_{n+1}AX_n$  partagent les mêmes avantages que l'élément binaire  $MX_n$  correspondant.

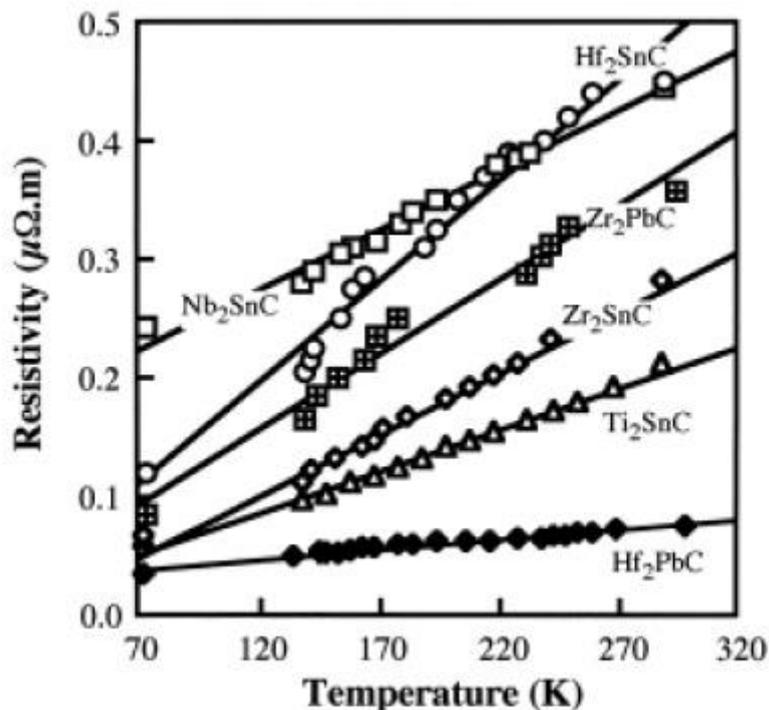
## 6.1 Les propriétés électroniques

### Conduction électrique des phases MAX

Les céramiques MAX sont de bons conducteurs électriques : Leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0.37 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  et  $14.3 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  [19] correspondant à des valeurs de résistivité entre  $0.07 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$  et  $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$  [18] ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique, comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température et les résistivités décroissent linéairement lorsque la température décroît [18] (voir la figure (I.8)) et leur comportement peut être décrit par la relation :

$$\rho(T) = \rho_{300} [1 + \alpha(T - 300)] \quad \text{pour } T > 100\text{K}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de température de la résistivité.



**Figure I.8 :** résistivité électrique de quelques phases MAX en fonction de la température. [20]

Les résistivités des quelques phases MAX sont représentées en fonction de la température dans la figure (1.7), elles sont indiquées que la conductivité électrique de Hf<sub>2</sub>SnC s'étend au

minimum  $2.2 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$  et celle de  $Hf_2PbC$  s'étende au maximum  $13.4 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$  et les autres tombant dans l'intervalle de  $2.2 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$  jusqu'à  $13.4 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$ : Ainsi, on constate que électriquement, les phases MAX partagent presque les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant (Voir le tableau (I.1)). On peut noter aussi que la conductivité de  $Hf_2PbC$  est comparable à celle de l'aluminium ( $\sigma_{Hf_2PbC} = 1/3 \sigma_{Al}$ ) Et sensiblement plus haut que le Pb et Sn (voir le tableau (I.1)).

| Composés    | La résistivité électrique $\rho(\mu\Omega m)$ | La conductivité électrique $\rho(\mu\Omega m)$ |
|-------------|---|--|
| $Ti_2SnC$   | 0.22  | 4.54   |
| $Zr_2SnC$   | 0.28  | 3.57   |
| $Nb_2SnC$   | 0.45  | 2.22   |
| $Hf_2SnC$   | 0.45  | 2.22   |
| $Zr_2PbC$   | 0.36  | 2.77   |
| $Hf_2PbC$   | 0.075   | 13.33  |
| $Ti_3SiC_2$ | 0.22  | 4.54   |
| $TiC$       | 0.4-0.59                                      | 2.5-1.69                                       |
| $ZrC$       | 0.34-0.59                                     | 2.94-1.78                                      |
| $NbC$       | 0.56  | 1.78   |
| $HfC$       | 0.45-0.37                                     | 2.22-2.70                                      |
| Sn          | 0.1   | 10   |
| Pb          | 0.2   | 5  |

**Tableau I.1:** La résistivité et la conductivité électrique de quelques composés binaires et ternaires [20].

## 6.2 Propriété thermique :

Les phases MAX sont des matériaux réfractaires ils ne fondent pas mais se décomposent ce qui les rend donc des candidats pour les applications à haute température, cependant avant de les mettre dans les applications à haute température il est important de comprendre les propriétés thermiques et leur comportement à haute température [21].

Les phases MAX possèdent une excellente conductivité thermique, leur conductivité thermique  $k$  se situe autour de  $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ( $k_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ou de l'alumine ( $k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). [22]

### 6.3 Propriétés mécaniques :

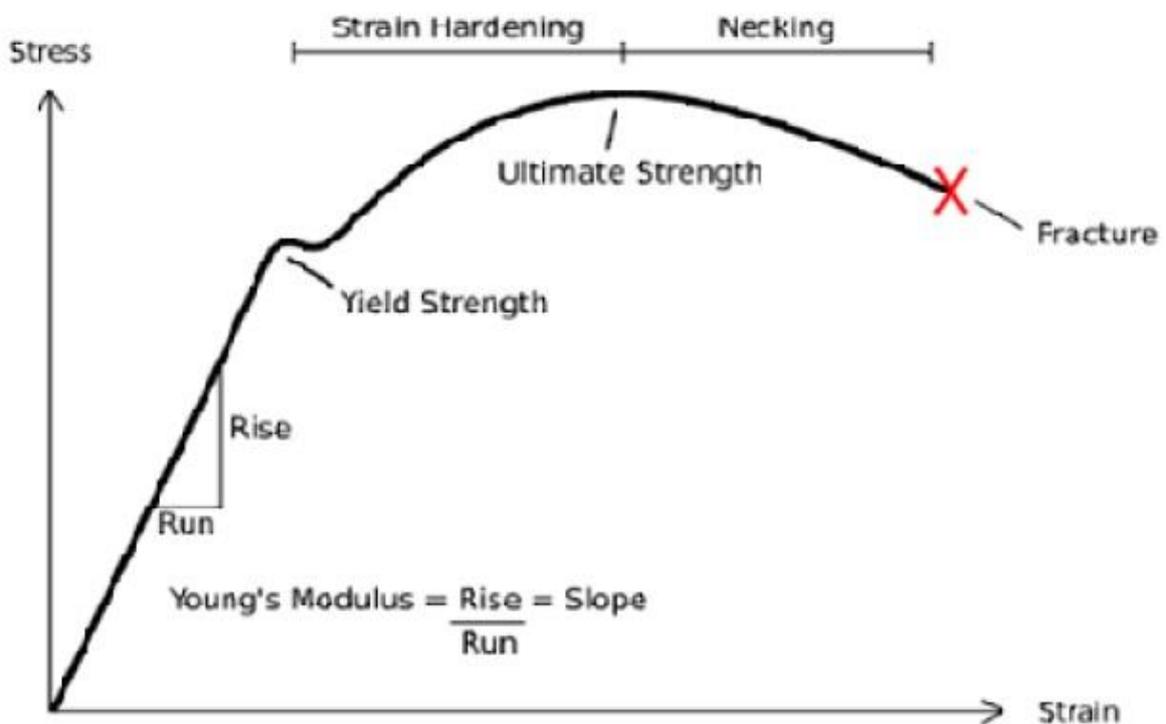
Les propriétés mécaniques des céramiques dépendent des matières premières employées et des méthodes de fabrications qui fixent les microstructures finales et déterminent la répartition des différentes phases en présence, puisque les phases MAX sont considérées comme des céramiques alors elles sont dépendent de la taille des grains, le sujet des phases MAX est nouveau, alors la majorité des études a été effectuée sur le composé  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

- **Les propriétés élastiques**

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation engendrée soit faible, lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard de manière réversible, ce comportement observé pour tous les matériaux est dit élastique, si la déformation dépasse un certain seuil, deux comportements sont observés [23]:

**Matériaux fragiles:** Le matériau rompt avant d'avoir quitté le régime élastique, la rupture dite fragile est caractérisée par l'absence de déformation plastique macroscopique et donc par la propagation très rapide des fissures avec faible consommation d'énergie, la rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage (exemple: Verres, céramiques et à basse température les métaux cubiques centrés ou certains polymères).

**Matériaux ductiles:** Au-delà du régime élastique (marqué par la limite d'élasticité ou yield strength) apparaît le régime plastique, voir figure **I.9**, le matériau commence à se déformer de manière irréversible, ceci se produit par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres, ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés dislocations, de la limite d'élasticité à la contrainte ultime (ultimate strength), on observe un régime de durcissement par déformation plastique aussi appelé écrouissage (strength hardening).[24]



**Figure I.9 :** Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile.

Ce durcissement est dû aux mouvements des dislocations atomiques, enfin au-delà de la contrainte ultime, un étranglement se forme (necking) puis le matériau rompt, la limite d'élasticité d'un matériau dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont:

**Les forces de cohésion interatomique:** Plus les liaisons entre atomes sont importantes, plus il est difficile de les déplacer donc plus la limite d'élasticité est élevée.

**La structure cristalline :** Les glissements - les déplacements des dislocations se font plus facilement sur les plans atomiques ayant une forte densité, les cristaux ayant le plus de possibilités de glissements sont les cristaux de structure cubique à face centrée, de fait, les matériaux les plus ductiles or plomb, aluminium, cuivre sont cubiques à face centrée.

Les atomes étrangers bloquent les dislocations, les métaux purs sont plus ductiles que les métaux alliés.

Les dislocations sont bloquées par les joints de grain, plus il y a de joints de grain, donc plus les cristallites sont petits, plus la limite d'élasticité est élevée.

Les dislocations se bloquent entre elles, plus le matériau contient de dislocations, plus la limite d'élasticité est élevée (écrouissage). Ces facteurs dépendent entre autres de la température donc la limite élastique dépend elle aussi de la température.

L'élasticité d'un matériau interprété par une grandeur physique appelée le module élastique, ce module mesure de la rigidité d'un matériel, les solide qui sont soumis aux petites déformations sont décrit par la loi de Hooke

$$\sigma = Y \varepsilon$$

Où Y est de Young et  $\varepsilon$  est la contrainte éprouvée par le matériel.

Les phases MAX sont élastiquement rigide sont caractérisé par un module de Young autour de 300 GPa, les structure 211, comportant moins de liaisons M-X que les autres sont un peut moins rigides que les composés 312.  $E(\text{Ti}_2\text{SnC})=275.4$  GPa ,  $E(\text{Zr}_2\text{SnC})=252.1$  GPa et  $E(\text{Ti}_3\text{SiC}_2) = 320$  GPa. De la même manière les modules de toutes les structures des phases MAX sont compris entre 120 GPa et 200 GPa (par exemple B ( $\text{Ti}_2\text{SnC} = 159$  GPa,  $\text{Zr}_2\text{SnC} = 149$  GPa)).[25]

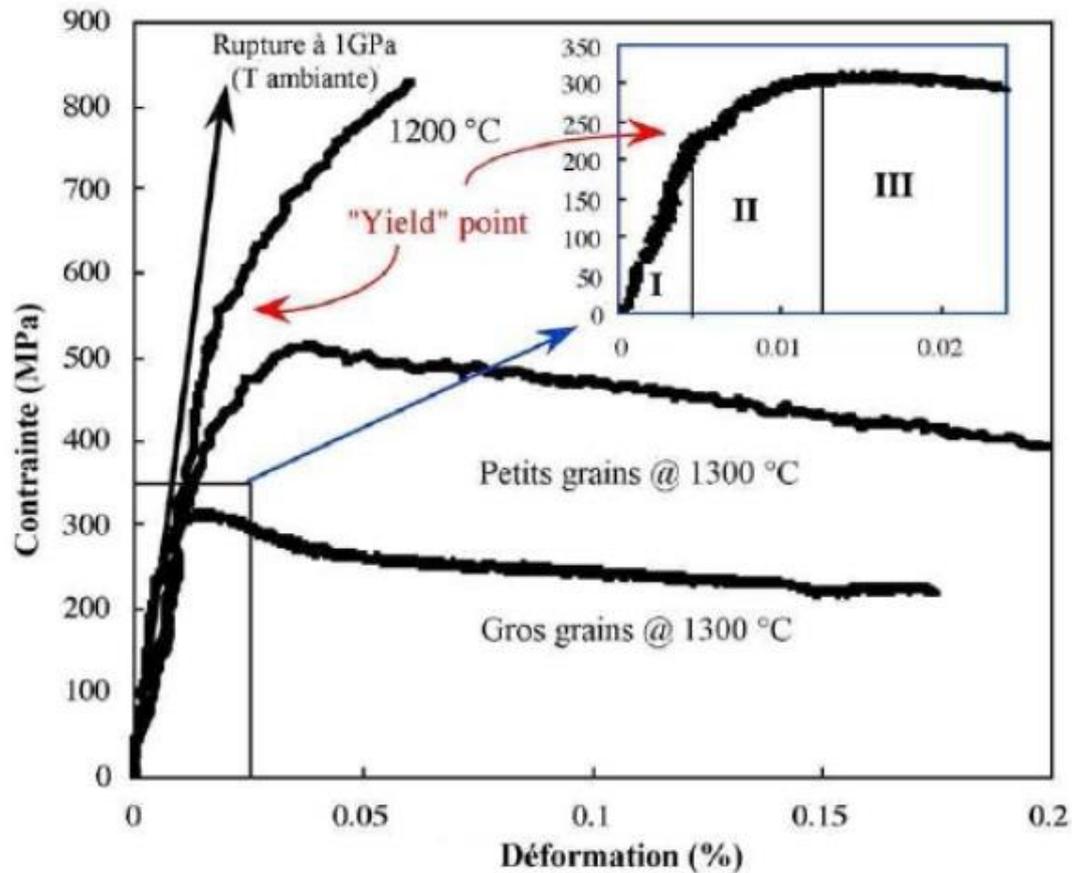
Les coefficients de Poisson de tous ces matériaux est proche 0.2, bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux.

| Phase MAX                        | Densité (Mg.m <sup>-3</sup> ) | G (GPa) | E (GPa) | $\nu$ | Référence |
|----------------------------------|-------------------------------|---------|---------|-------|-----------|
| <b>Phase 413</b>                 |                               |         |         |       |           |
| Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> | 4.7                           | 127     | 330     | 0.22  | 84        |
| Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> | 7                             | 127     | 306     | 0.2   | 85-86     |
| Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> | 13.2                          | 132     | 324     | 0.23  | 87        |
| <b>Phase 312</b>                 |                               |         |         |       |           |
| Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> | 4.5                           | 139     | 343     | 0.2   | 88-74     |
| Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> | 5.6                           | 142     | 343     | 0.19  | 89-90     |
| Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> | 4.2                           | 124     | 297     | 0.2   | 91        |
| <b>Phase 211</b>                 |                               |         |         |       |           |
| Ti <sub>2</sub> AlC              | 4.1                           | 118     | 277     | 0.19  | 92        |
| Ti <sub>2</sub> AlN              | 4.25                          | 120     | 285     | 0.18  | 74        |
| Ti <sub>2</sub> SC               | 4.62                          | 129     | 293     | 0.16  | 94        |
| V <sub>2</sub> AlC               | 4.8                           | 116     | 235     | 0.2   | 95        |
| Cr <sub>2</sub> AlC              | 5.1                           | 116     | 288     | 0.24  | 96-97     |
| Cr <sub>2</sub> GeC              | 6.9                           | 80      | 208     | 0.29  | 98        |
| Nb <sub>2</sub> AlC              | 6.3                           | 117     | 286     | 0.21  | 92-99     |
| Nb <sub>2</sub> SnC              | 8.0                           | -       | 216     | -     | 100       |
| Ta <sub>2</sub> AlC              | 11.46                         | 121     | 292     | 0.2   | 101       |
| Hf <sub>2</sub> SnC              | 11.2                          | -       | 237     | -     | 100       |
| Zr <sub>2</sub> SnC              | 6.9                           | -       | 178     | -     | 100       |

**Tableau I.2 :** Densité, module de cisaillement (G), module d'Young (E) et le coefficient de Poisson  $\nu$  de certaines phases MAX [21].

- **Comportement en compression et en traction**

Les courbes déformations contraintes typiques du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à grains fins sont présentées sur la figure (I.10).[19]



**Figure I.10** : Courbes déformation-contrainte de  $Ti_3SiC_2$  à différentes températures.

A température ambiante, pour une vitesse de déformation de  $5.10m^{-1}s^{-1}$ , la rupture est de type fragile, la contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains, pour les microstructures à petits grains elle a lieu pour environ 1GPa et pour celles à gros grains pour environ 700 MPa, à 1200 C, il apparaît une zone non linéaire dans les courbes déformation - contrainte qui est suivie par une région de "durcissement par déformation" apparent, à 1300 C, la réponse déformation - contrainte en compression présente trois étapes, dénotées respectivement I, II et III (insert de la figure (1.10)) : (a) un régime élastique, (b) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent et (c) un adoucissement avant rupture, aux températures plus élevées, l'étendue du régime d'adoucissement est bien plus importante que celui du régime de "durcissement". Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15%, puisque la transition entre les régions de déformation plastique et inélastique ne correspond pas à une véritable limite élastique ("yield" point, voir raison plus bas), la contrainte à laquelle apparaît cette transition sera dénotée contrainte de déformation inélastique (CDI).

- **Dureté et tolérance à l'endommagement :**

Comparées à celle des phases MX, la dureté des phases MAX est relativement faible et plutôt anisotrope. Les valeurs de dureté de toutes les phases ternaires synthétisées jusqu'à présent sont comprises entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée, 5.5 GPa, a été obtenue pour la phase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ . Pour certaines phases MAX, telle  $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ , la dureté est une fonction de la charge appliquée alors qu'elle n'en dépend pas pour d'autres phases, [26] [27]

Les céramiques polycristallines sont fragiles à température ambiante. Les implications de cette simple affirmation sont nombreuses car elle rend ces matériaux difficiles à usiner, sensibles aux chocs thermiques et à la présence des quelques défauts qui peuvent être introduits pendant leur mise en œuvre et/ou pendant leur utilisation. Aussi, l'importance de la remarquable résistance à l'endommagement des phases MAX se doit d'être soulignée.

## *Conclusion*

En résumant l'étude faite sur les propriétés des phases MAX, le tableau suivant représente une combinaison exceptionnelle entre les propriétés des matériaux métalliques et les céramiques :

| <b>PROPRIETES DES MATERIAUX<br/>METALLIQUES</b>   | <b>PROPRIETES DES CERAMIQUES</b>  |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>EXCELLENTS CONDUCTEURS ELECTRIQUES ET THERMIQUES.</b></li><li>• <b>TENACITE ELEVEE.</b></li><li>• <b>TRES RESISTANTS AUX CHOCS THERMIQUES.</b></li><li>• <b>REMARQUABLEMENT USINABLES.</b></li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>RESISTANTS A L'OXYDATION,</b></li><li>• <b>RESISTANT AUX ACIDES ET AUX BASES.</b></li><li>• <b>REFRACTAIRE A HAUTE TEMPERATURE.</b></li><li>• <b>CONSERVATION DES PROPRIETES MECANIQUES A HAUTE TEMPERATURE.</b></li></ul> |

**Tableau I.3** Comparaison entre les propriétés des métaux et des céramiques

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles qui résultent de leurs structures nano-lamellaire et peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux et des céramiques.

Les phases MAX sont généralement rigides, légères et ont un bon comportement plastiques à haute température. Elles partagent leurs propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques avec la phase MX correspondante.

Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques et sont résistantes à la corrosion.

Les phases MAX possèdent aussi des propriétés mécaniques uniques : tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et usinables.

## ***Introduction***

Les études tribologiques concernent essentiellement l'étude des surfaces en contact ont pour objet la compréhension des phénomènes irréversibles générés dans les contacts dynamiques afin D'augmenter la durée de vie des mécanismes, des outils et des dispositifs tribologiques, par une Conception et un choix convenable des matériaux.

### **1- Histoire de la Tribologie :**

Le nom tribologie, créé en 1966, vient du Grec "τριβειν" Tribein : frotter, et "λογος" logos parole, étude ou science ; ainsi la tribologie est l'étude ou la science, du frottement. Plus généralement la tribologie regroupe l'étude de la lubrification, du frottement et de l'usure des éléments de machine.

Il faut tout d'abord remarquer que le frottement ne présente pas que des aspects négatifs, ainsi la tenue de route d'une automobile dépend directement du frottement entre les pneumatiques et la route. De même sans l'existence du frottement, l'homme serait incapable de marcher. Enfin, si l'homme a appris à maîtriser le feu, il y a plus de 100000 ans, c'est en faisant frotter un morceau de bois dur à l'intérieur d'un morceau de bois tendre.

Cependant, dès la construction des premiers mécanismes, l'homme a cherché à supprimer l'usure et à diminuer le frottement pour réduire les efforts. Pour préciser l'ampleur du problème on peut citer le cas des automobiles actuelles pour lesquelles plus du quart de la puissance indiquée du moteur est perdue en frottement dans le moteur et dans la transmission.[28]

### **2- Mécanismes d'usure :**

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec perte de masse, de côtes, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces. L'usure est généralement combattue à cause de ses effets négatifs, mais elle présente aussi des aspects favorables. L'affûtage d'un outil, la finition d'une surface

par rectification, l'écriture de la craie sur le tableau ou du crayon sur le papier sont des exemples d'usures abrasives utiles. [29]

Dans les premiers instants du frottement, ce sont les écrans superficiels qui subissent l'ensemble des mécanismes inhérents au frottement (effets thermiques, mécaniques ou chimiques). Ensuite, ces mécanismes se relaient ou s'interpénètrent en fonction des multiples conditions présentes.

En général, une pièce subit tout au long de sa vie 3 étapes d'usure :

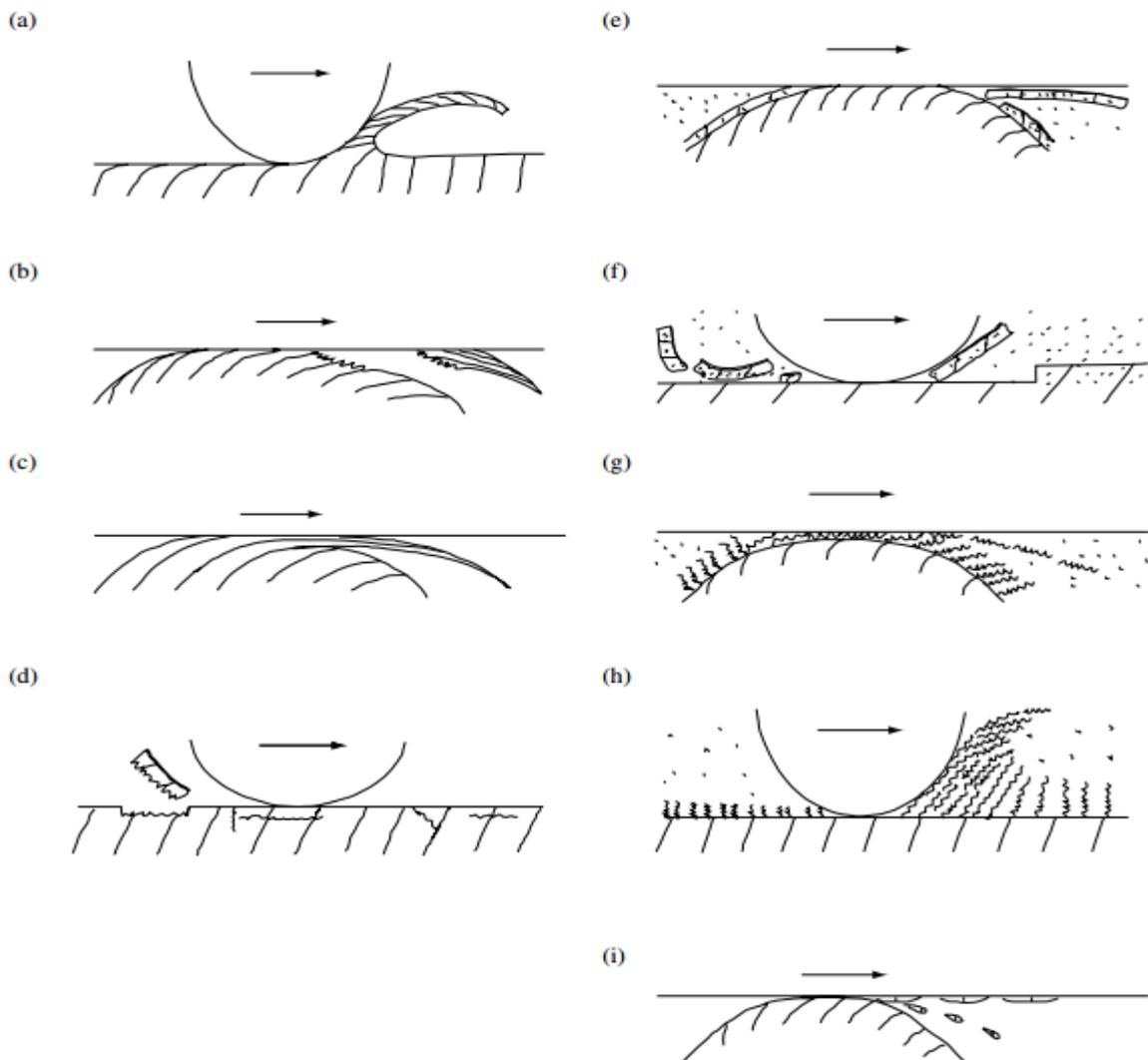
- Rodage : usure rapide avec une vitesse d'usure régulièrement décroissante.
- Marche normale : durée de vie (usure faible et constante).
- Vieillesse et mort : vitesse d'usure croissante. [29]

L'usure dite mécanique décrit celle gouvernée par un processus de déformation et de fissuration. Le processus de déformation joue un rôle dominant dans les matériaux ductiles, par contre c'est la fissuration qui domine les matériaux fragiles.

L'usure chimique décrit l'usure qui est majoritairement dominée par le taux de croissance des réactions chimiques accélérées mécaniquement par la friction.

Ainsi que l'usure thermique c'est celle qui est dominée par une fusion causée par la génération de la chaleur lors de la friction, l'usure diffusivo-thermique est un terme utilisé aussi pour décrire l'usure thermique à haute température. [30]

Les trois descriptions de l'usure mentionnées décrivent brièvement la caractérisation des mécanismes d'usure, cependant elles ne sont pas suffisantes pour introduire les modes d'usure pour la prédiction du taux d'usure, les paragraphes qui suivent montrent les différents mécanismes possibles dans un système tribologique.



**Figure II.1 :** Schéma représentatif des modes d'usure: (a) Usure abrasive par micro coupe d'une surface ductile; (b) usure adhésive ; (c) Flux d'usure accumulé par un flux de cisaillement plastique; (d) Usure par fatigue via l'initiation de fissure et propagation; (e) l'usure corrosive fracture des tribo-films ductiles (f) Usure corrosive par délamination des tribo-films fragiles; (g) Usure corrosive par accumulation d'un flux plastique de cisaillement des tribo-films ductiles; (h) usure corrosive par écrasement des tribo-films; and (i) Usure par fusion via une fusion locale et transfert ou diffusion. [30]

## 2.1- Usure abrasive :

L'usure abrasive est définie comme étant l'usure par déplacement de matière [31] elle est généralement engendrée soit par des particules préexistantes (matériaux granulaires), soit par des débris écrouis (ou protubérances) emprisonnés à l'interface du contact. [32] On différenciera le labourage (déplacement de matière et formation de bourrelets), prédominant pour les matériaux ductiles, de la coupe (enlèvement de matière), particulièrement repérée

pour des matériaux fragiles. [29] On distingue ainsi suivant l'application, différents types de configuration, de sollicitation et de milieu. [32]

Les contacts réels sont généralement complexes. Selon la configuration mécanique on distingue :

- l'abrasion à deux corps,
- l'abrasion à trois corps fermés,
- l'abrasion à trois corps ouverts. [32]

Cette forme d'usure se manifeste par des polissages, des griffures, des micro-labourages, des arrachements de particules. Le micro-labourage (ou micro-usinage) se manifeste par des rayures à la surface du matériau le plus tendre sans arrachement de matière mais provoquant sur les bords du sillon une déformation plastique. Le plus souvent pour lutter contre l'usure abrasive, on cherche à durcir les matériaux (au moins leur surface). [33]

Les surfaces endommagées par abrasion présentent des sillons de profondeur variable, parallèles au déplacement. L'usure est assez constante au cours du temps, le volume des débris croît linéairement avec la charge appliquée et la distance parcourue.

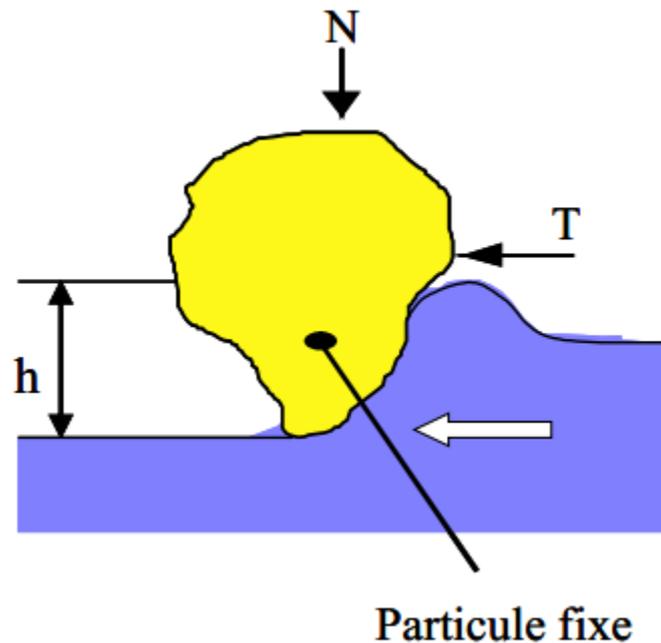
La perte de matière dépend à la fois du matériau usé et de l'antagoniste, et l'aspect des sillons fournit de précieuses indications :

- S'ils sont brillants et très peu profonds, les aspérités de la pièce antagoniste ont raclé les couches d'oxydes,
- S'ils sont isolés, et brusquement interrompus, des particules dures introduites entre les surfaces sont plus ou moins incrustées,
- S'ils sont interrompus et rayent la pièce dure, des particules abrasives sont enchâssées dans la pièce tendre,
- S'ils sont interrompus et marquent la pièce tendre, la pièce antagoniste plus dure est trop rugueuse.

Ainsi que la ductilité et la dureté des matériaux en contact, d'autres paramètres jouent un rôle et l'abrasion est un processus dans lequel interviennent la géométrie des pièces en contact, la topographie de leurs surfaces (hauteur et forme des rugosités), les caractéristiques

mécaniques et métallurgiques des matériaux (fragilité, élasticité, plasticité.), les caractéristiques physico – chimiques résultant de l’environnement.

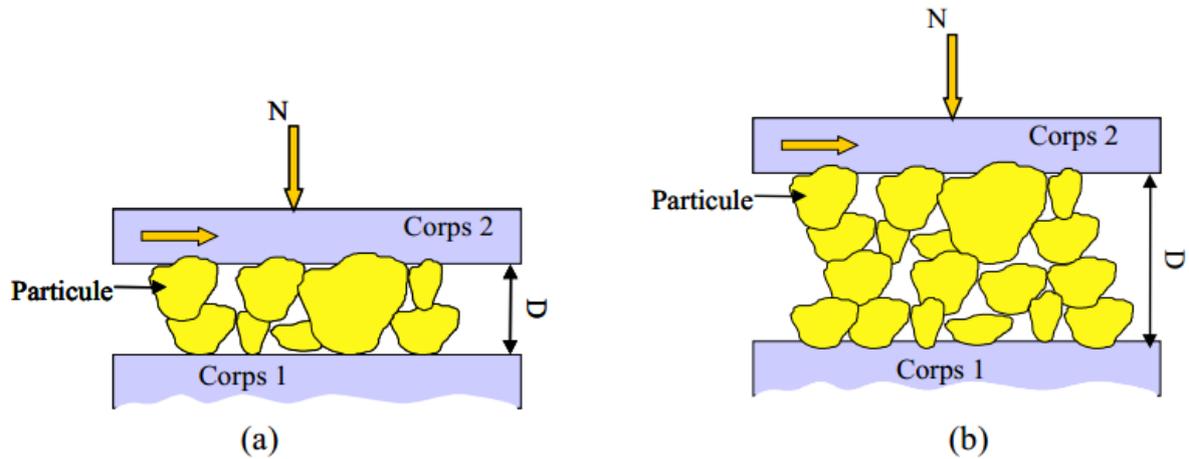
L’usure abrasive à deux corps figure II.2 est un processus d’usure par déplacement et/ou enlèvement de matière de la surface frottante d’une pièce mécanique sous l’action d’aspérités dures fixes. Une aspérité de la surface la plus dure raye la surface la plus tendre. [32]



**Figure II.2** Usure abrasive a deux corps

L’usure abrasive à trois corps fermée est générée lorsqu’on frotte deux surfaces avec interposition d’abrasifs libres Figure II.3 Dans les configurations d’abrasion à trois corps, il faut distinguer deux cas :

- la distance entre les surfaces est du même ordre de grandeur que la dimension des grains abrasifs ( $D \leq D_{\text{max grain}}$ ),
- la distance entre les surfaces est supérieure à la dimension des grains ( $D > D_{\text{max grain}}$ ).

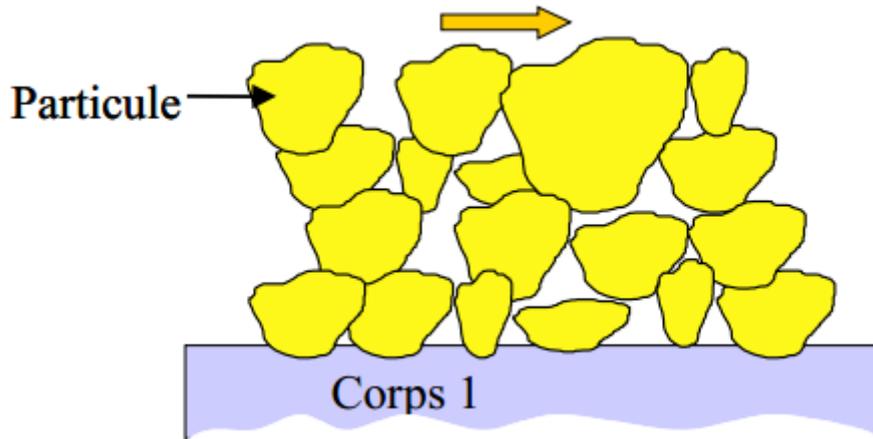


**Figure.II.3** Usure abrasive à trois corps fermée

Dans le premier cas  $D \leq D_{max}$  grain, les deux surfaces sont également exposées à l'abrasion et le comportement de chaque surface réagit sur l'autre. L'incrustation de particules dures dans une surface tendre ou leur imbrication dans une surface dure écaillée peut transformer le processus en une abrasion à deux corps. Le phénomène de broyage peut être aussi observé avec ses effets secondaires sur la sollicitation : élimination des arêtes vives, ou au contraire, formation de nouvelles arêtes actives selon la sollicitation et le mode de fragmentation du grain. Dans cette configuration les deux surfaces subissent immédiatement les chocs éventuels qui peuvent les détériorer de façon importante si le granulats est dur et peu fragile.

Dans le second cas où ( $D > D_{max}$  grain), les propriétés mécaniques d'une surface n'ont plus d'incidence directe sur l'autre, l'abrasion ne peut être localisée que sur une seule des surfaces. Le comportement rhéologique du corps à l'interface devient alors prépondérant.

Dans le cas de l'abrasion à trois corps, si une seule surface intervient dans le processus de frottement, on parle d'usure abrasive à trois corps ouverte Figure II.4 Ce type de configuration est souvent rencontré dans le cas de matériaux granulaires en contact avec un solide. [32]



**Figure II.4** : Usure abrasive à trois corps ouverts

- Coupe (cutting) : caractérisée par un enlèvement de matière. Elle se produit pour des valeurs de degré de pénétration assez élevées. Pour des valeurs supérieures à 0.3, le mécanisme de coupe se manifeste quelle que soit la contrainte de cisaillement relative à l'interface.

- Formation des bourrelets (wedge) : ce mécanisme ne peut se produire que pour une contrainte de cisaillement relative à l'interface supérieure à 0.5 et un degré de pénétration inférieur à 0.3.

- Labourage (ploughing) : ce mécanisme se manifeste pour des faibles degrés de pénétration (inférieur à 0.2) par contre il peut se produire à n'importe quelle valeur de la contrainte de cisaillement relative à l'interface. [32]

- **Paramètres du processus d'abrasion**

Les acteurs des processus d'abrasion sont essentiellement :

- **le corps abrasif** : l'usure abrasive dépend fortement de la dureté, de la géométrie, de la résistance à l'usure et du mode de fragmentation des abrasifs. En effet, la dureté est importante puisqu'elle détermine l'aptitude physique du grain à rayer un matériau plus tendre. En revanche, la forme du grain a une influence évidente sur son agressivité en combinaison avec sa dureté. Mais également sa résistance à la rupture qui pourra favoriser l'arrondissement du grain ou au contraire la création de nouvelles arêtes vives selon le mode de fragmentation,

- **l'environnement** : l'environnement comprend essentiellement l'humidité et la corrosivité du milieu. Les effets de l'humidité sont négligeables dès que la vitesse d'usure est importante et concerne un volume du matériau supérieur à celui qui est susceptible d'être modifié par une oxydation ou un échauffement superficiel. En revanche, si l'intensité de l'usure est faible (abrasion sous faibles charges ou avec des grains fins ou sphériques), les propriétés du milieu et de la couche superficielle sont très influentes, En milieu chimiquement très agressif, la corrosion peut se superposer à l'abrasion, dont les effets de coupe sont susceptibles de détruire la couche passive éventuelle, la vitesse d'usure dépend alors de la rapidité de passivation du métal dans le milieu et de l'intensité d'abrasion.

- **la température** : la température peut influencer la résistance à l'usure abrasive et suivant ses effets une diminution ou augmentation de la résistance. Une température élevée favorisera l'oxydation ou la corrosion, dans certains cas une couche d'oxyde bien adhérente au métal de base peut le protéger de l'abrasion. Un certain nombre d'aciers réfractaires montrent une bonne résistance combinée à l'abrasion corrosion et leur domaine d'utilisation en température. [32]

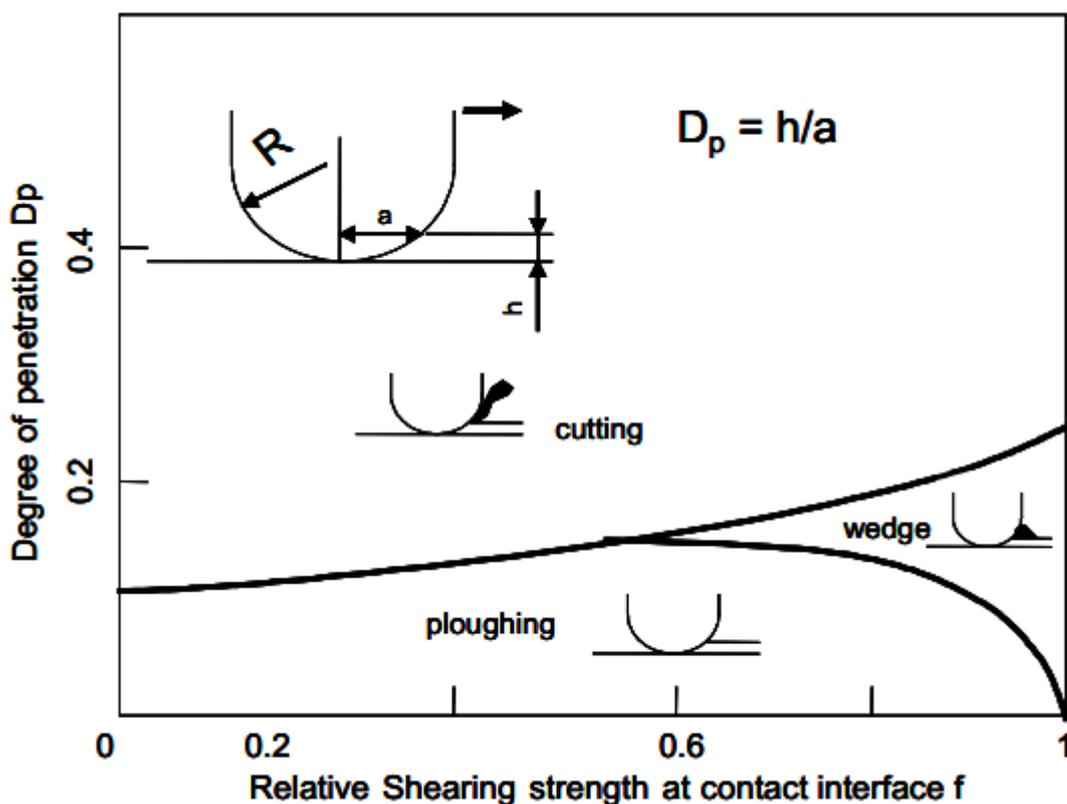


Figure II.5 Modes d'usure pour les métaux

## **2.2- Usure adhésive :**

L'usure adhésive fait appel à des notions de physico-chimie. Il y a formation de liaisons (intermoléculaires, interatomiques) à l'interface. On parle d'usure douce lorsqu'on a cisaillement de ces liaisons. L'usure sévère (aussi appelée «grippage») apparaît lorsqu'il y a un arrachement de matière de l'une des surfaces. D'où la formation d'un « film de transfert », collée à la surface antagoniste. [29] Le transfert de débris d'un des deux antagonistes vers l'autre soit par un mécanisme d'origine purement mécanique, soit suite à une réaction physico-chimique. Pour le transfert mécanique, plusieurs hypothèses ont été développées.

Les micro-aspérités présentes dans le contact peuvent conduire à la diminution des zones en contact et générer aux jonctions des énergies très élevées qui peuvent favoriser les réactions physicochimiques (micro-soudage des aspérités en contact).

Lors du frottement, il existe entre les matériaux antagonistes une multitude de micro-contacts qui supportent l'ensemble de la charge normale. En effet, dans ces régions, une constriction des lignes de forces engendre des concentrations de contraintes et l'augmentation de la température (températures flashes).

L'évolution de ces aspérités dépend des conditions de sollicitations et de l'environnement. Un équilibre est atteint dès que l'adhérence des films de transfert est supérieure à la force de frottement. Sinon, les contraintes de cisaillement générées provoquent la rupture à l'interface surface/film transféré et forme des débris. Ces derniers peuvent être progressivement évacués du contact en laissant une surface très réactive siège d'un nouveau processus de dégradation. Si les débris restent piégés dans le contact, les aires réelles de contact s'accroissent et assurent un rôle de portance (effet de séparation des antagonistes, les débris supportent les pressions, l'usure et le coefficient de frottement sont moindres). [33]

## **2.3- Usure corrosive (ou tribochimique) :**

L'endommagement est ici dominé par des réactions chimiques, et les produits de corrosion sont enlevés par action mécanique. Il y a formation de films inter-faciaux compactés. [29]

En effet c'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant et la réactivité physico-chimique avec les débris. Ce type de dégradation résulte d'une seule ou de plusieurs réactions chimiques sous l'effet d'agent corrosif (environnement, lubrifiant) et des contraintes

mécaniques pendant le frottement. Suivant l'état structural superficiel, il se crée des oxydes réactionnels dépendant de l'environnement. Suite au frottement entre les surfaces, la rupture des aspérités qui s'oxydent, forme des débris en général très stables et très durs. Ces derniers jouent alors un rôle abrasif et viennent dégrader les surfaces antagonistes et donc entretenir l'usure. Par contre, il est possible de rencontrer une configuration moins agressive par la formation de films d'oxydes adhérents à la surface d'un des antagonistes et suffisamment résistants au cisaillement pour jouer un rôle protecteur. [33]

#### **2.4- Usure par fatigue :**

L'endommagement des surfaces par fatigue de contact se manifeste lorsque les couches superficielles sont soumises à des contraintes répétées ou alternées qui conduisent à l'amorçage des fissures. Ces sollicitations peuvent être d'origine mécanique ou thermique. Les dégradations apparaissent sous forme des piqûres, fissures, écaillage et s'accompagnent des modifications structurales. [31] Les fissures se propagent vers la surface et il y a détachement de « grosses » particules dont la taille peut atteindre le millimètre. [33]

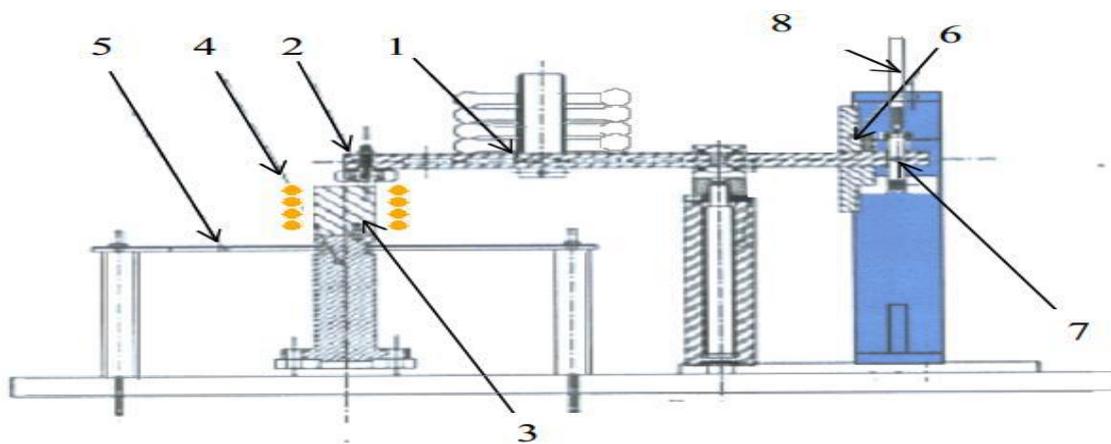
On parlera particulièrement d'égrènement lorsqu'il y a formation de trous correspondant à la microstructure initiale des matériaux. Il y a « déchaussement » au niveau des joints de grains d'un métal par exemple. On parle de délamination lorsque les déformations plastiques répétées des premiers corps conduisent à des fissures en sous-surface, parallèles à la surface. Il y a propagation des fissures le long du plan de cisaillement maximum. [29]

#### **3- Tribomètre type 'pion sur disque' :**

C'est un essai qui consiste à stimuler un système tribologique, en mettant les surfaces des deux antagonistes en contact, se frottant l'une à l'autre. Le disque tourne à une vitesse de rotation  $\omega$ , en appliquant une charge normale  $F_N$  sur le pion qui est fixe. De là on peut déterminer le coefficient du frottement  $\mu$  qui est la (force normale / force tangentielle), le taux d'usure  $WR$  'Wear rate', par une mesure gravimétrique.

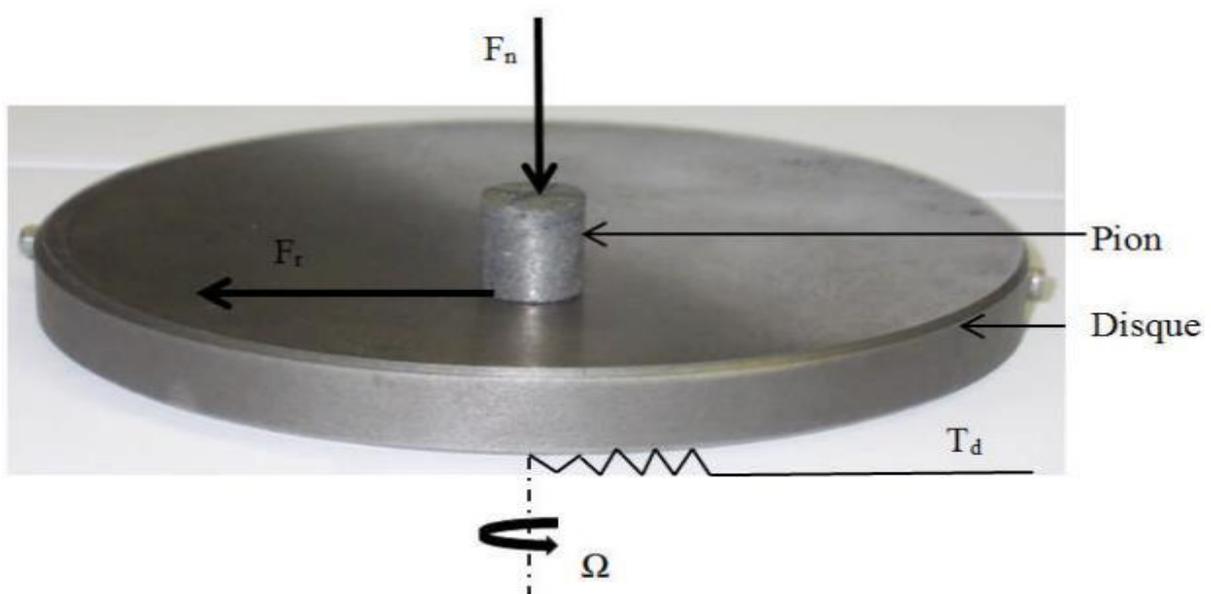
La mise en charge s'effectue par gravité sur la partie supérieure du tribomètre, à l'extérieur du dispositif, grâce à un bras de levier muni d'un contrepoids pour équilibrer le poids de l'arbre. Une vérification directe de la valeur de la charge normale est menée avec un capteur de force

de tension-compression positionné directement entre le pion et le disque au moyen d'un montage adapté. La composante tangentielle de l'effort pion - disque est mesurée par un capteur de force, les températures du disque sont mesurées par un thermocouple monté au centre sur la face inférieure du disque, figure. **II.6** La position du pion par rapport au repère fixe lié au bâti est mesurée par l'intermédiaire d'un capteur. A partir des valeurs de la force de frottement, du rayon moyen de la piste de frottement du disque et la valeur de la force normale appliquée sur le pion, on peut obtenir l'évolution temporelle du coefficient de frottement.



**1** - Mise en charge du bras  
**2** - Pion  
**3** - Disque  
**4** - Système inductif  
**5** - Ecran thermique

**6** - Equilibrage du bras  
**7** - Capteur pour mesure d'effort tangentiel  
**8** - Capteur de déplacement pour mesure d'usure



**Figure II.6** : La position du pion par rapport au repère fixe

Les paramètres influant sur l'usure pion sur disque :

- La charge normale
- La vitesse de glissement
- L'humidité
- Température

#### **4- Tribologie des céramiques :**

Les céramiques sont une classe spéciale de matériaux qui comprennent un grand nombre de composés inorganiques réfractaires dures, qui sont formés par chauffage du matériau de base sous forme de poudre à une température élevée lors du frittage où la réaction à l'état solide se produit. Le résultat de ce processus est un matériau qui possède une grande dureté, bonne résistance chimique et une grande résistance à l'usure plus importante que celle de la plupart des métaux [34].

#### **5- Frottement et usure des céramiques :**

La structure des céramiques leur confère souvent une dureté élevée, une bonne résistance à l'oxydation et parfois une résistance à l'usure bien supérieure à celle de la plupart des métaux. Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est par exemple utilisé avantageusement dans certains roulements à billes à la place de l'acier, non seulement pour ses propriétés intrinsèques de tenue en température, mais également pour ses propriétés de réduction d'usure. La caractérisation tribologique des céramiques est complexe. Elle dépend, comme pour tous les matériaux, de leurs compositions et propriétés, des conditions de glissement (vitesse, charge, température), de l'environnement et du type d'antagoniste [34].

#### **6- Tribologie des matériaux lamellaires**

Les phases MAX ont une structure nano lamellaire, Un certain nombre de céramiques ont une telle structure (graphite, mica,  $\text{MoS}_2$ , etc.), et certaines ; de ces céramiques ont des propriétés lubrifiantes intéressantes. Cette partie s'intéresse aux mécanismes mis en jeu lors du frottement de ces matériaux lamellaires [34].

## 7- Comportement tribologique de matériaux lamellaires

En l'absence de lubrification, la plupart des contacts solides entraînent une adhésion qui peut être importante entre les surfaces. Cette adhésion induit presque toujours de fortes valeurs du coefficient de frottement, puisque la majorité des matériaux résiste au cisaillement parallèlement à leur surface aussi efficacement qu'à la compression perpendiculairement à cette surface.

Les matériaux lamellaires présentent des caractéristiques mécaniques anisotropes du fait de leur structure en feuillets : cette anisotropie peut induire l'existence de plans de cisaillement faiblement résistants, permettant le mouvement relatif des feuillets les uns par rapport aux autres à des contraintes de cisaillement relativement faibles. Cette propriété assure alors une faible valeur du coefficient de frottement [35].

Pourtant, très peu de matériaux lamellaires présentent des propriétés lubrifiantes intéressantes. Un matériau lamellaire peut être considéré comme un lubrifiant solide s'il présente les trois caractéristiques suivantes :

- la structure lamellaire se déforme à des niveaux de contrainte de cisaillement relativement Faibles,
- le matériau adhère fortement à la surface antagoniste,
- aucune décomposition ou dégradation chimique n'intervient à la température et sous L'environnement de travail.

Dans le cas du mica, les forces entre les feuillets sont des forces électrostatiques fortes qui rendent plus difficile un cisaillement entre eux. Le talc, quant à lui, n'adhère que très peu Aux surfaces qu'il sépare, il peut donc être facilement évacué du contact lors du glissement :

Ce phénomène expliquerait ses moins bonnes caractéristiques en frottement par rapport au graphite, qui forme un film de transfert très adhérent sur les surfaces en contact [36].

Ces Raisons justifient le fait que le talc et le mica n'entrent pas dans la liste des lubrifiants Solides utilisables.

## 8- Comportement tribologique des phases MAX :

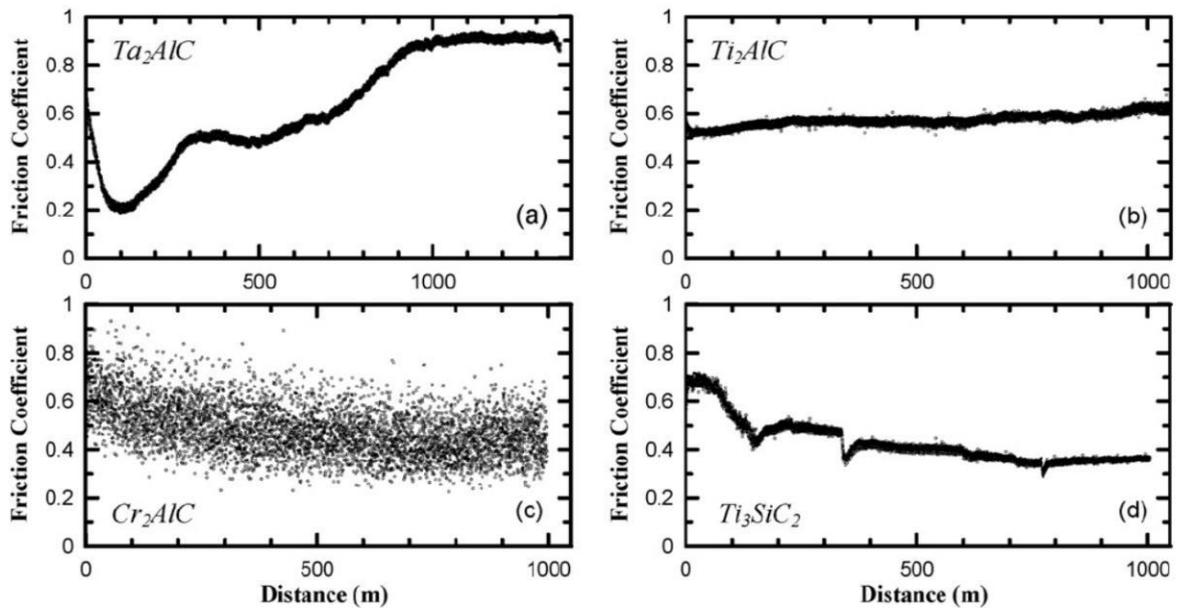
Les études disponibles jusqu'à aujourd'hui se basent sur le comportement tribologique des phases MAX concernant essentiellement le frottement sec des phases MAX. De nombreux résultats ont été rapportés par différents chercheurs :

Myhra et al, Crossley et al, 1999 [37] ont mesuré de faibles mesures de coefficient de frottement sur le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> de  $\mu=0.002$  et  $\mu=0.005$  à une force normale entre 1000 nN et 20000 nN sur les plans basaux en utilisant un microscope à force latérale,

Barsoum et al, ont mesuré un coefficient de frottement assez élevé d'une valeur de  $\mu=0.8$  pour le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en utilisant une bille en acier avec une charge de 5N [38]. Ces essais ont été faits sur le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> FG.

Zhang et al en 2002, a trouvé le coefficient de frottement du Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> contre une bille en diamant après l'essai de pion sur plat une valeur entre 1.16 et 1.49.

Gupta et Barsoum en 2007 [39] ont fait des essais de pion sur disque à haute température (550°C) en utilisant un pion en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur différents MAX phases la figure II.7, représente le coefficient de frottement des différents phases MAX en fonction de la distance parcouru, ils ont trouvé que le coefficient de frottement a une valeur d'environ de  $\mu=0.6$  pour le Ti<sub>2</sub>AlC et  $\mu=0.36$  pour la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, le tableau II.1 représente les valeurs du coefficient de frottement des phases MAX à haute température après essai du pion sur disque avec une bille en Alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure.II.7** La variation du coefficient de frottement en fonction de la distance des différentes phases MAX.[39]

| Phases MAX                       | $\mu_s$    |
|----------------------------------|------------|
| Ta <sub>2</sub> AlC              | 0.92± 0.01 |
| Ti <sub>2</sub> AlC              | 0.62±0.01  |
| Cr <sub>2</sub> AlC              | 0.44±0.09  |
| Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> | 0.36±0.01  |

**Tableau.II.1** les valeurs du coefficient de frottement des phases MAX à haute température après essai pion sur disque, la bille en Alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.[39]

**Conclusion :**

ce travail se propose d'apporter des éléments pour la compréhension du comportement tribologique en frottement, mais le petit nombre de recherche sur le comportement tribologique sur les phases MAX donnent quelques résultats prometteurs sur le  $Ti_3SiC_2$  vu que cette phase est la phase la plus étudié vu que ce matériaux est l'un des premiers à avoir pu synthétiser avec une grande pureté et une densité proche a la valeur théorique par HIP,

## ***Introduction***

Contrairement aux métaux et aux polymères qui fondent, les céramiques sont généralement difficile de les mettre en forme à cause de leurs caractères réfractaires, ils sont dure et fragiles donc pour les mettre en forme on procède une technique qui s'appelle le Frittage ce dernier consiste à utiliser des poudres mélangées puis pressées sous la forme désirée puis cuites sous différents procédés jusqu'à l'obtention d'une pièce finale, notant qu'il existe plusieurs type de Frittage.

Selon le travail qu'on a réalisé plusieurs techniques expérimentales ont été faites sur des échantillons de la phase MAX  $Ti_2AlN$  fourni par le professeur M.Barsoum (Département of Materials Science and Engineering Université de Philadelphia USA) élaborés par HP, afin de voir son comportement tribologique par l'essai du pion sur disque.

Les échantillons reçu de la part du professeur M.W.Barsoum (Département of Materials Science and Engineering Université de Philadelphie USA) ont été élaboré par le procédé HP à une température de frittage de **1400 °C** avec l'application d'une pression isostatique de **40 MPa** et un temps de maintien de **4 heures**.

### **1- SYNTHÈSE DE LA PHASE MAX $Ti_2AlN$ :**

La technique Le frittage HP est abondamment utilisée pour le frittage des phases MAX, la poudre initiale est constituée d'un mélange de poudres (Ti, Al et TiN)

#### **1.1- Poudres utilisées :**

Le mélange de poudres utilisées pour la synthèse de la phase MAX  $Ti_2AlN$  par HP sont les suivants : Titane (Ti), Aluminium (Al) et nitrure de Titane (TiN).

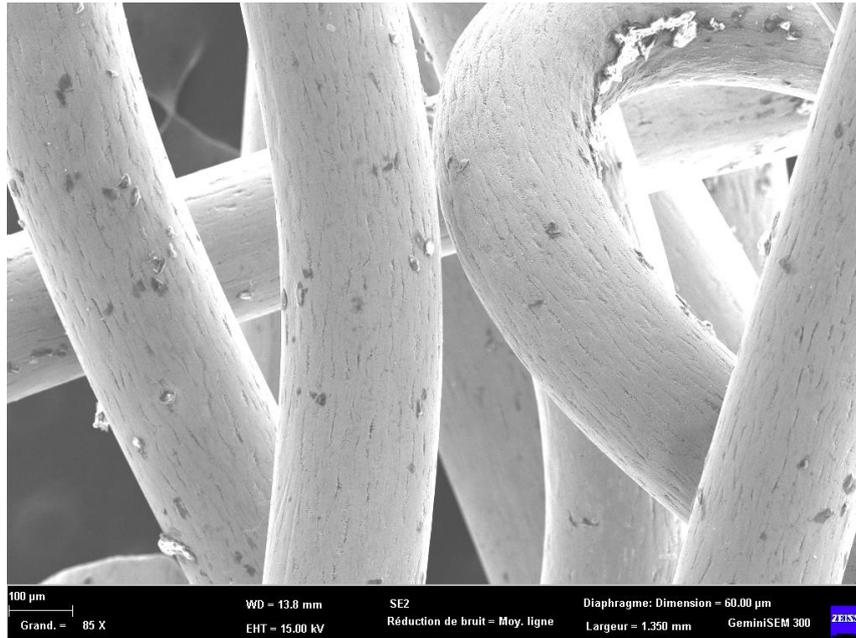
Les caractéristiques de ces poudres sont présentées dans le tableau **III.1**

| Poudre                 | Granulométrie ( $\mu m$ ) | Pureté (%) |
|------------------------|---------------------------|------------|
| Titane(Ti)             | 11                        | 99.7       |
| Aluminium(Al)          | 18                        | 99.5       |
| nitrure de Titane(TiN) | 20                        | 99.5       |

**Tableau III.1** : Caractéristique des poudres utilisées pour l'élaboration de phase MAX  $Ti_2AlN$  [40].

## 2- Découpage de l'échantillon :

Le découpage des échantillons a été réalisé au sein de la société DEFI, par découpage EDM à fil en cuivre de diamètre 500  $\mu\text{m}$ , de 35mm de longueur et 2mm d'épaisseur pour l'échantillon dense et 20mm de longueur et de 2mm d'épaisseur pour l'échantillon poreux ; les images au microscopie électronique à balayage (MEB) de fil sont représentées sur la figure III.1.



**Figure III.1** Imagerie microscopique électronique à balayage (MEB) de fil de découpage

### 2.1- Découpage EDM à fil (usinage par électroérosion) :

Les procédés d'usinage conventionnels mettent en jeu, pour l'enlèvement de copeaux, des efforts de coupes importants, deviennent difficiles pour l'usinage des matériaux durs ne permettent pas l'obtention des formes complexes. Les procédés d'usinage modernes ne nécessitent pratiquement aucun effort de coupe, mais leurs débits de matière enlevée est très faible comparativement au dédit de tournage par exemple. Cependant dans certains cas, seuls les usinages modernes peuvent être envisagés (par exemple, usinage des pièces de faibles dimensions, ou pièces très dures [41])

### Principe :

La base de l'usinage par électroérosion est l'enlèvement de matière généré par une décharge électrique entre l'électrode pièce et l'électrode outil, immergées dans un liquide isolant (le diélectrique). La pièce doit donc nécessairement être conductrice, Le diélectrique est en général de l'eau dé-ionisée pour les machines de découpage EDM à fil.

Le diélectrique a comme tâche de réduire la température dans la zone d'usinage, d'enlever les particules métalliques résiduelles et de permettre la création de l'étincelle.[41]

### 3- Préparation métallographique :

- Polissage :

Le polissage est une opération visant à affiner les rayures afin de pouvoir observer la microstructure de matériaux ce dernier a été effectuée avec des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) de différentes granulométries : 80 pour éliminer la couche de le EDM puis 120, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000 ,4000 pour obtenir une surface plane, puis un polissage de finition en  $Al_2O_3$  d'une granulométrie de  $2\mu m$ .



Figure III.2 Polisseuse utilisée lors de la préparation métallographique

#### 4- CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE :

Après récupération des échantillons ces derniers ont subis plusieurs tests afin de déterminer les différentes propriétés mécaniques et microstructurales de l'échantillon élaboré.

##### 4.1- Caractérisation par Diffraction des Rayons X :

La diffraction des rayons X est un outil efficace pour étudier de façon non destructive la structure cristallographique des matériaux, de poudres, de monocristaux, voire de couches minces.[42] En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible Figure III.3 Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux : si les atomes sont ordonnés, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

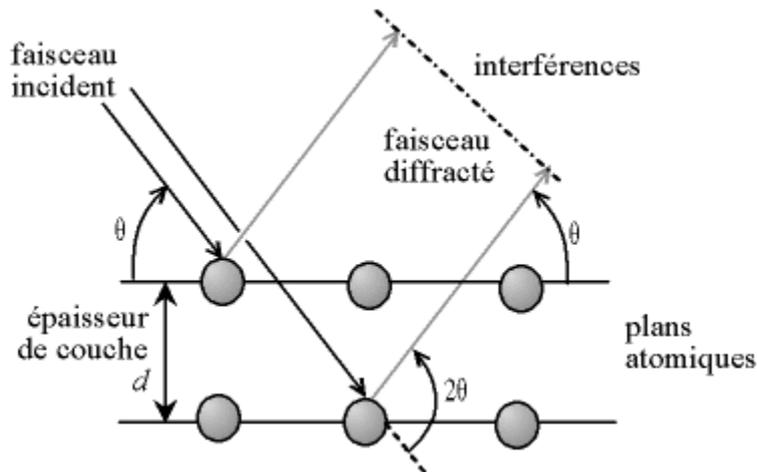
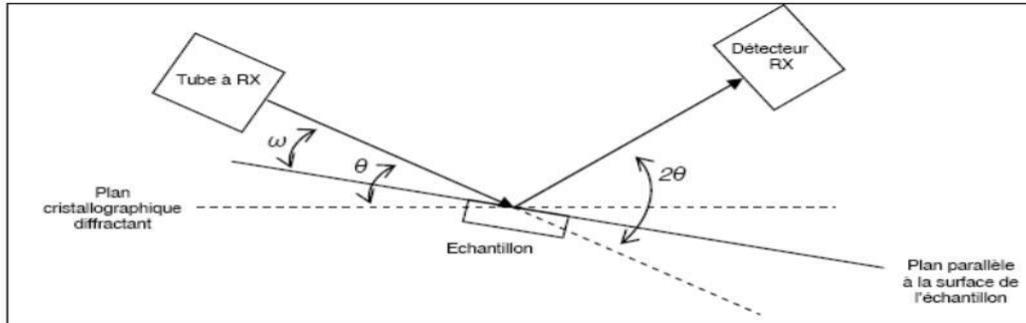


Figure.III.3 Phénomène de diffraction sur les atomes

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et sont identifiés par l'indice de Miller ( $h k l$ ). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly-cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier (figure III.3).

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phases de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.



**Figure III.4.** Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte [41]

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où :

$\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté

$n$  : indice de diffraction

$d_{hkl}$ : La distance interarticulaire du plan cristallographique correspondant

$\theta$  : angle qui est mesuré à partir de plan

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. Le système est constitué d'un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$  totalement automatisé est commandé par un logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec angle de  $2\theta$ .

Le but de cette expérience est de déterminer les différentes phases existantes dans l'échantillon élaboré par MAX/MXene research groupe Drexell university Philadelphia USA.



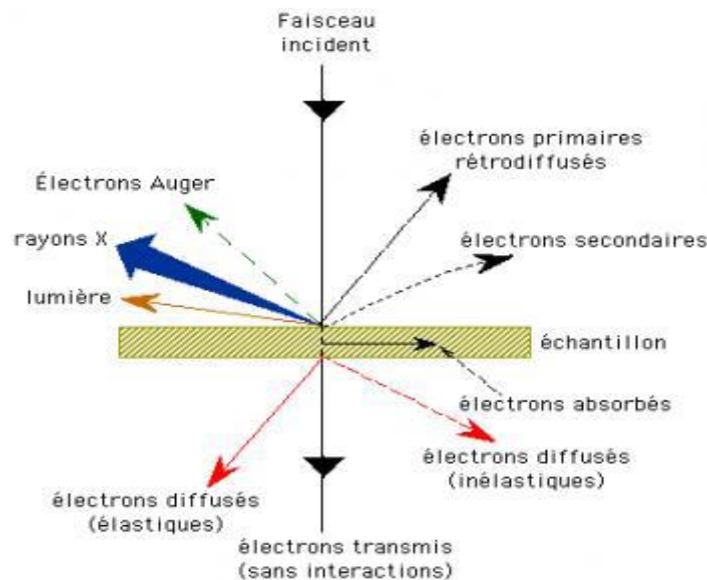
**Figure.III.5** Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8

Au cours de notre stage au niveau de centre de recherche en technologie industriel a Cheraga (Alger).L'analyse diffractométrie a été utilisé à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8 on utilisant la raie  $K\alpha$  de Cuivre (Cu)  $\lambda = 1.540560$  qui constitue l'anticathode, un balayage de diffusion de l'angle  $2\theta$  a été réalisé entre  $5^\circ$  et  $120^\circ$ .

## 4.2- Microscopie électronique à balayage :

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen, de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

La figure **III.6** ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.



**Figure III.6** Illustration de l'interaction électron-matière

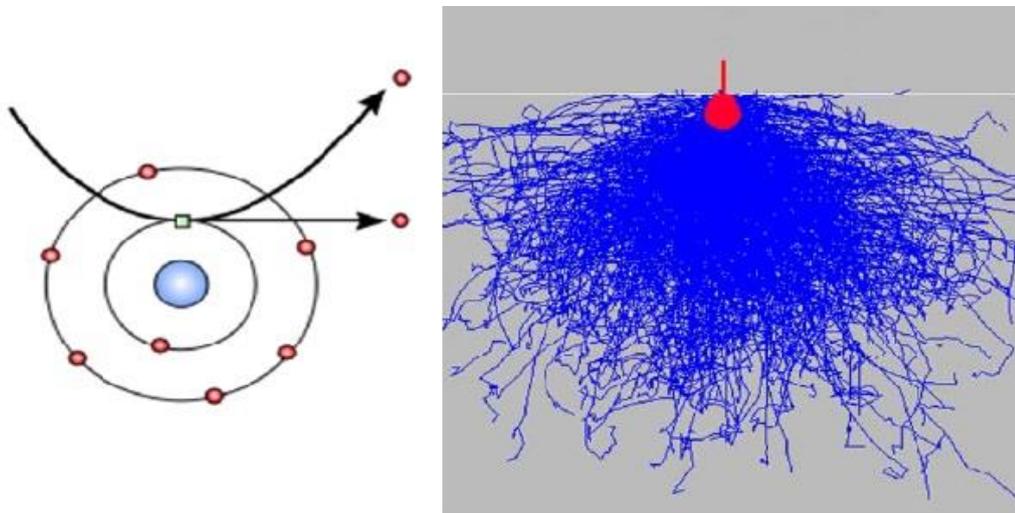
En principe un microscope électronique à balayage en générale possède 3 détecteurs (voir plus) un d'électron secondaire, un d'électrons rétrodiffusés et un de photon "X".

### 4.2.1- Les électrons secondaires (SEI) :

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande

de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron (figure **III.7**). L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (figure.3.9) ( $< 10$  nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon (peu de contraste de phase).



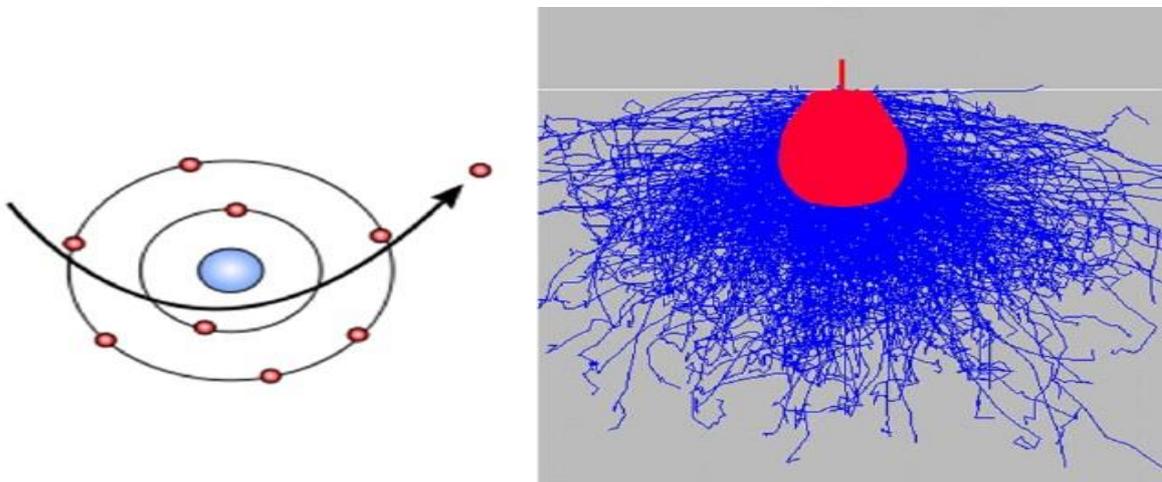
**Figure III.7** Électron secondaire et poire d'interaction

#### **4.2.2- Les électrons rétrodiffusés :**

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie (figure **III.8**). Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau (afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés) et donc la vision du relief ne sera pas très bonne avec ce détecteur.

Par contre les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé (charge positive du noyau plus grand) produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible. On appelle cela le contraste de phase. Cette particularité est fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon avant par exemple de l'analyser.

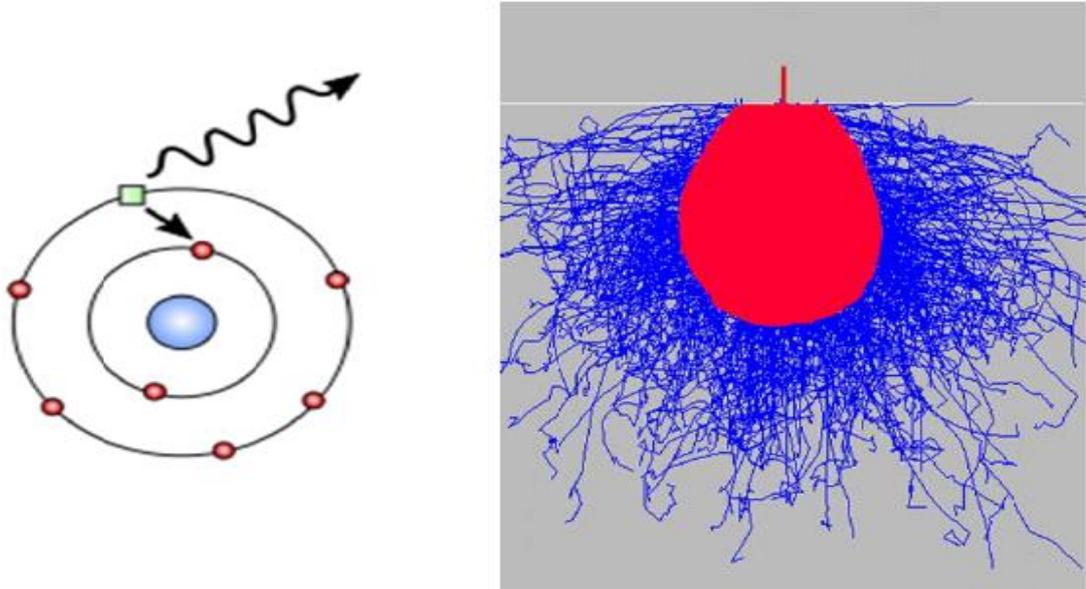


**Figure III.8 :** Électron rétrodiffusé et poire d'interaction

#### 4.2.3- Les Rayons X (photons X) EDS :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X figure III.9. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Plus le noyau de l'atome est lourd ( $Z$  élevé) plus les énergies des photons seront importantes.



**Figure III.9** : les rayons X (photons X) et paire d'interaction

- **Intérêt de l'EDS :**

- Vérification la pureté de l'échantillon on confirmant les résultats obtenue après essai de calcul de porosité par poussée d'Archimède
- Déterminer la distribution des phases existantes dans l'échantillon élaboré.
- Analyse par EDS nous permet de faire la quantification des différents éléments dans chaque phase formée après l'élaboration par HP.

### **5 - Tribomètre type "pion sur disque" :**

C'est un essai qui consiste à stimuler un système tribologique, en mettant les surfaces des deux antagonistes en contact, se frottant l'une à l'autre. Le disque tourne à une vitesse de rotation  $\omega$ , en appliquant une charge normale  $F_N$  sur le pion qui est fixe. De là on peut déterminer le coefficient du frottement  $\mu$  qui est la (force normale / force tangentielle), le taux d'usure WR "Wear rate", par une mesure gravimétrique.

La mise en charge s'effectue par gravité sur la partie supérieure du tribomètre, à l'extérieur du dispositif, grâce à un bras de levier muni d'un contrepoids pour équilibrer le poids de l'arbre.

Une vérification directe de la valeur de la charge normale est menée avec un capteur de force de tension-compression positionné directement entre le pion et le disque au moyen d'un montage adapté. La composante tangentielle de l'effort pion - disque est mesurée par un capteur de force, les températures du disque sont mesurées par un thermocouple monté au centre sur la face inférieure du disque.



**Figure III.10 :** Tribomètre de marque TRIBOtechnic (Pin-On-Disc TRIBOtester) utilisée (CRTI).

Les essais tribologiques ont été réalisés en configuration pion-plan à l'aide d'un tribomètre de marque TRIBOtechnic (Pin-On-Disc TRIBOtester) doté d'un logiciel d'acquisition sur PC (figure III.3).

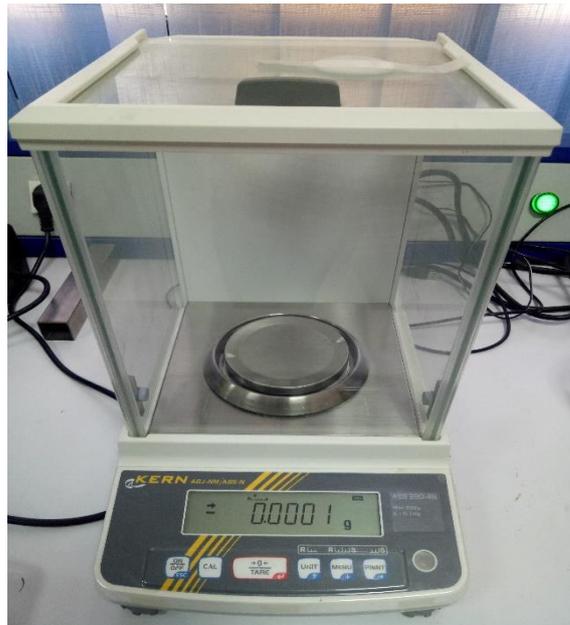
Les conditions des essais sont résumées dans le tableau suivant :

| Paramètre                    | Valeur      |
|------------------------------|-------------|
| Vitesse de glissement (cm/s) | 15          |
| Charges normal (N)           | 1, 4, 7, 10 |
| Distance de glissement (m)   | 300         |
| Atmosphère                   | L'air       |

**Tableau III.2 :** Les conditions des essais tribologique.

### 5.1- Perte de masse :

Les échantillons et la bille ont été nettoyés à l'aide d'un pinceau et pesés avant et après chaque essai tribologique par une balance de précision de  $10^{-4}$  de marque KERN (figures III.11). La pesée des échantillons a été réalisé au sein du centre de recherche en technologie industrielle CRTI Cheraga Alger.



**Figure III.11** Balance de précision de  $10^{-4}$  de marque KERN

Les propriétés physiques de la bille en acier 100Cr6 utilisée sont résumées dans le tableau **III.3**

| Caractéristique             | Valeur |
|-----------------------------|--------|
| Densité ( $\text{g/cm}^3$ ) | 7.8    |
| Module de young (GPa)       | 200    |
| Dureté (HRC)                | 60-66  |

**Tableau III.3** Les propriété physique de la bille en acier 100Cr6.

- **Calcul de l'usure :**

Afin de déterminer le taux d'usure de chaque échantillon, nous avons réalisé des mesures de la masse avant et après chaque essai tribologique à l'aide d'une balance sachant que la valeur de la masse volumique est de l'ordre de 4,32 g/cm<sup>3</sup> pour l'échantillon étudié.

$$W = \frac{M_i - M_f}{\rho \cdot D \cdot F} [\text{mm}^3/\text{Nm}]$$

Où :

$M_i$  : La masse initiale [g].

$M_f$  : La masse finale [g].

$\rho$  : La masse volumique [g/cm<sup>3</sup>].

$D$  : Distance parcourue [m].

$F$  : La charge normale [N]

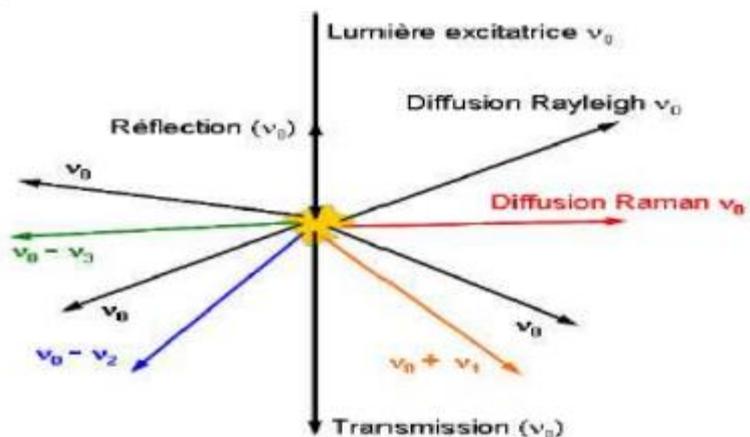
## 6 - Spectroscopie RAMAN :

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR). La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. [42]

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

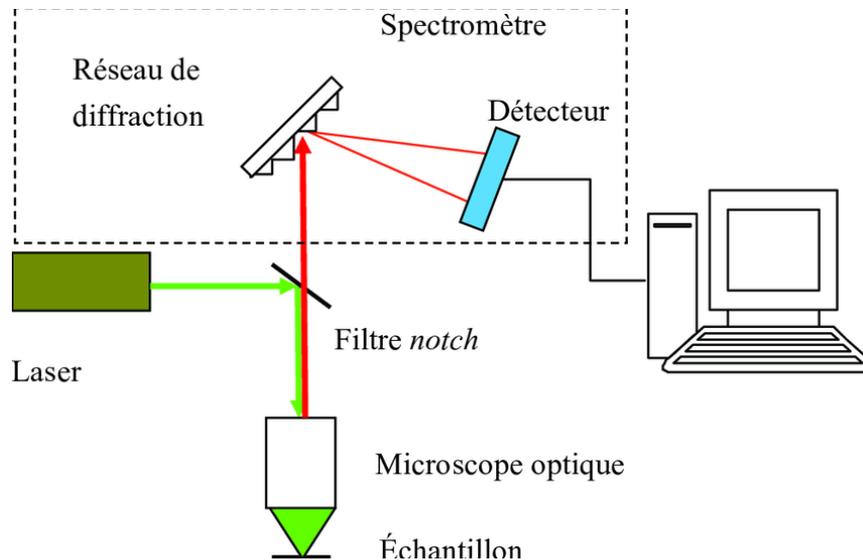
- **Principe :**

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique Raman consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétrodiffusion) et analysée par un spectromètre.



**Figure III.12** Illustration de la diffusion de la lumière

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée.



**Figure III.13 :** Principe du micro-spectromètre RAMAN.

pour l'analyse Raman, était effectué par un microscope Raman de marque Horiba LabRAM HR Evolution, équipé avec 633 nm Ar<sup>+</sup> laser, en utilisant une énergie d'incidence de l'ordre de 17 mW. la calibration du spectromètre Raman était effectué par l'utilisation des références de silicium a température ambiante [42].

# Introduction

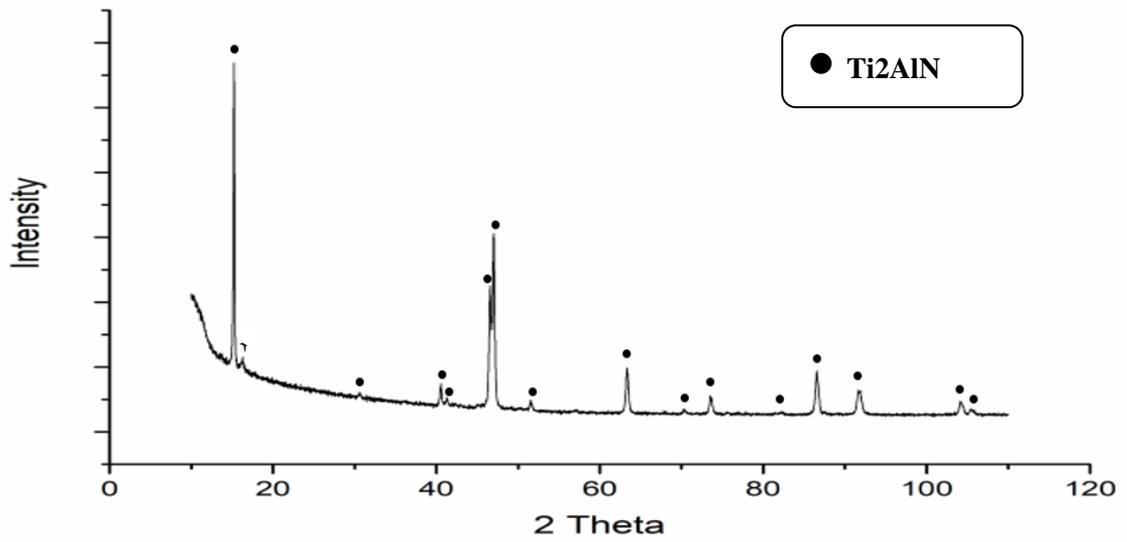
Les phases MAX sont des matériaux classés parmi la famille des céramiques qui possèdent des propriétés intermédiaires entre celles des céramique et celle des métaux, comme les céramiques elles ont un module de Young élevé et une bonne résistance à l'oxydation, comme les métaux elles sont de bons conducteurs électrique et ont une bonne usinabilité ( ce qui n'est pas le cas pour les céramiques ) .

La majorité des chercheurs scientifiques ont entamés plusieurs recherches sur le comportement tribologique de ce nouveau matériau afin de faire une bonne étude tribologique ; Les études disponibles jusqu'à aujourd'hui ce base essentiellement sur le frottement sec des phases MAX.

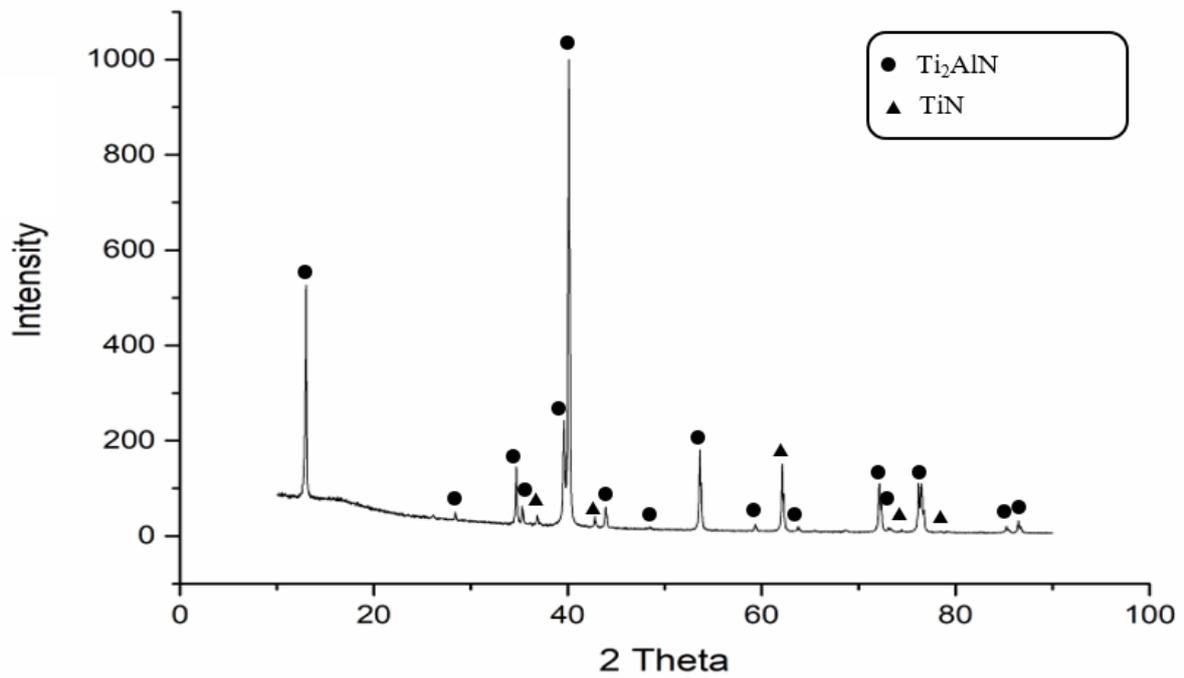
## 1-Diffraction des Rayons X (DRX) :

Le dépouillement des phases obtenues lors de l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de la phase MAX  $Ti_2AlN$  Dense et poreux, synthétisé par HP (**T =1400** , **P = 40MPa**, **t= 4h**), est accessible en utilisant le logiciel **X'pert High score Plus**, qui est accompagné d'une base de données PDF2 permettant l'identification des éléments de chaque phase identifiée.

Le diagramme de diffraction des rayons X (mode  $\theta/2\theta$ ) obtenu de la phase MAX  $Ti_2AlN$  dense et poreux, représentés sur les Figure **IV.1 et 2**, indiquent la présence d'une seule phase, la phase MAX  $Ti_2AlN$  pour l'échantillon dense, et il existe deux phases dans l'échantillon poreux, la phase MAX  $Ti_2AlN$  et un autre phase secondaire  $TiN$ .



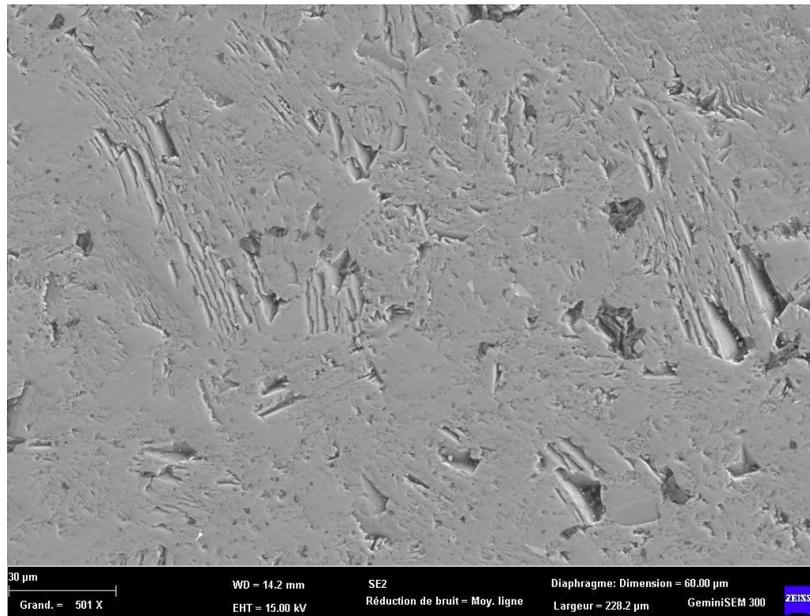
**Figure IV.1** XRD  $Ti_2AlN$  Dense



**Figure IV.2** XRD de la phase MAX  $Ti_2AlN$  Poreux

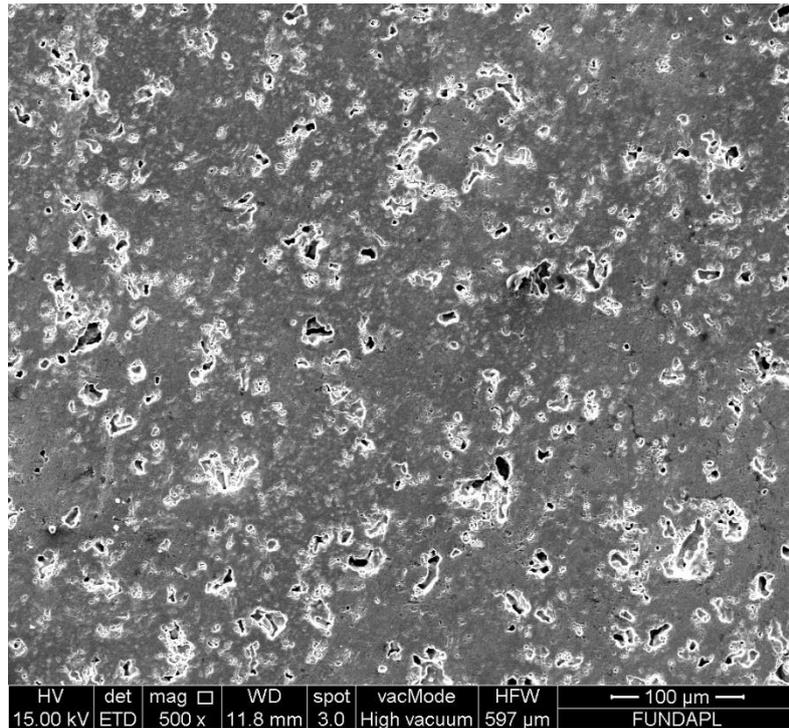
## 2- Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La **figure IV.3** représente une imagerie au microscope électronique à balayage (MEB) de la phase MAX  $Ti_2AlN$  dense, où on peut remarquer la présence d'un seul contraste clair qui est sûrement le  $Ti_2AlN$  avec petite quantité de porosité, et on peut distinguer aussi l'aspect lamellaire qui correspond à la structure typique des phases MAX.



**Figure IV.3** Imagerie MEB de l'échantillon  $Ti_2AlN$  dense

Sur la **figure IV.4** on remarque sur l'échantillon  $Ti_2AlN$  poreux une présence de porosités confirmées par l'imagerie microscopie électronique à balayage au détecteur secondaire (SEI).

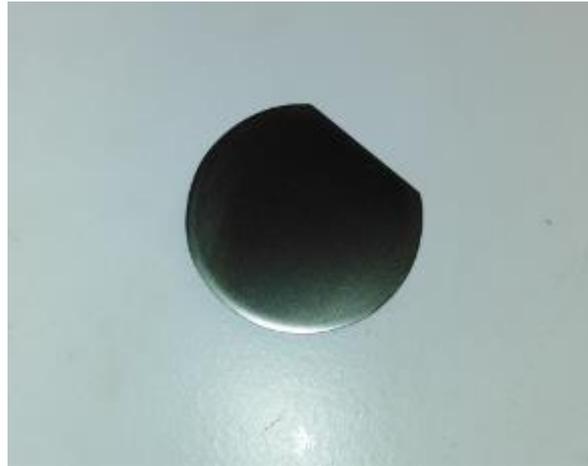


**Figure IV.4** Imagerie SEI de l'échantillon  $Ti_2AlN$  poreux

### **3- Etude du Comportement Tribologique de la phase MAX $Ti_2AlN$ dense :**

Dans cette partie on va s'intéresser au comportement tribologique de l'échantillon  $Ti_2AlN$  dense, pour cela l'essai pion sur disque a été réalisé, Gupta et al [44] ont travaillé sur l'étude du frottement de la phase  $Ti_2AlN$ , et ils ont trouvé que cette dernière a un coefficient de friction au l'alentour de 0,8 contre l'inconel comme antagoniste.

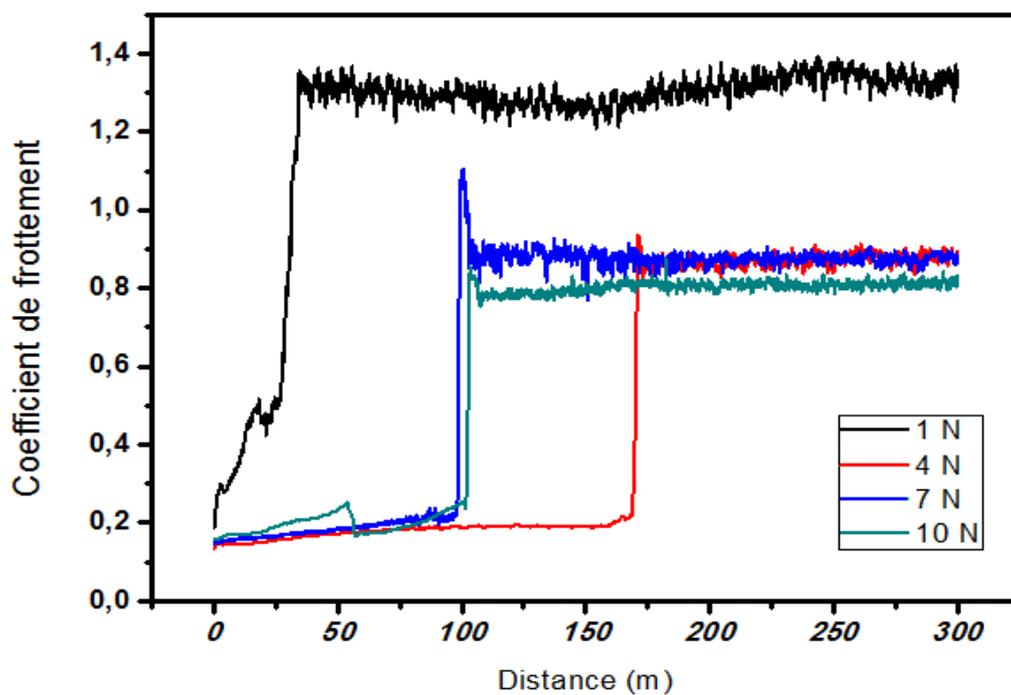
L'essai pion sur disque a été réalisé sur un échantillon cylindrique de 30mm de diamètre, et 2mm d'épaisseur après un polissage en utilisant papier abrasif en SiC jusqu'à 4000 puis un polissage de finition en  $Al_2O_3$  d'une granulométrie de  $2\mu m$  la figure ci-dessous représente l'échantillon  $Ti_2AlN$  dense utilisé pour l'essai pion sur disque.



**Figure IV.5** Image de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN dense avant essai pion sur disque

#### 4- Essai pion sur disque :

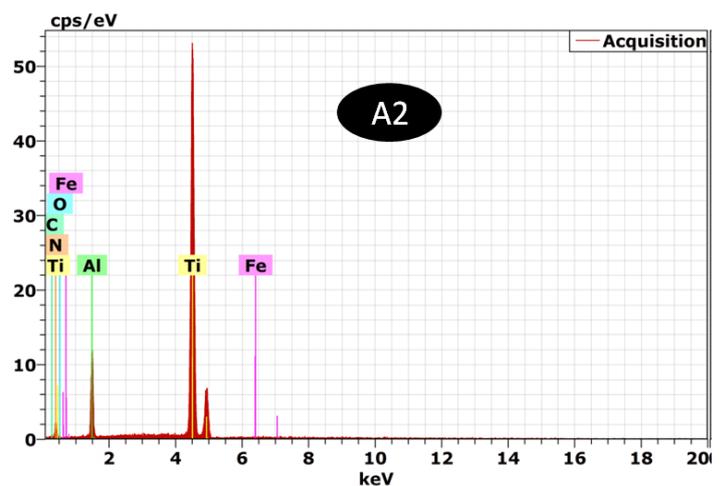
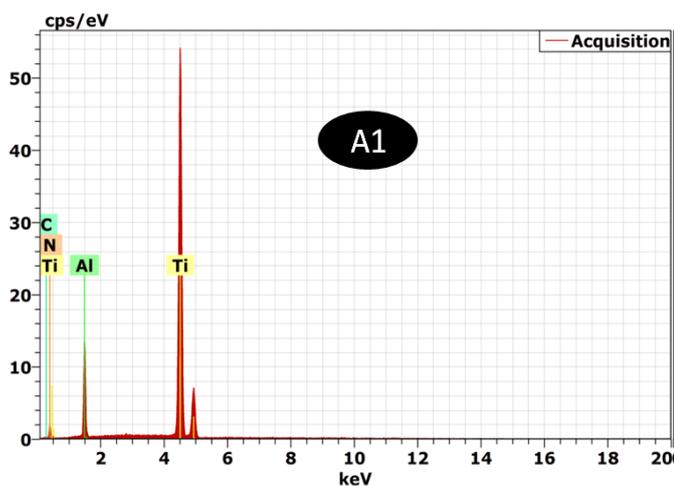
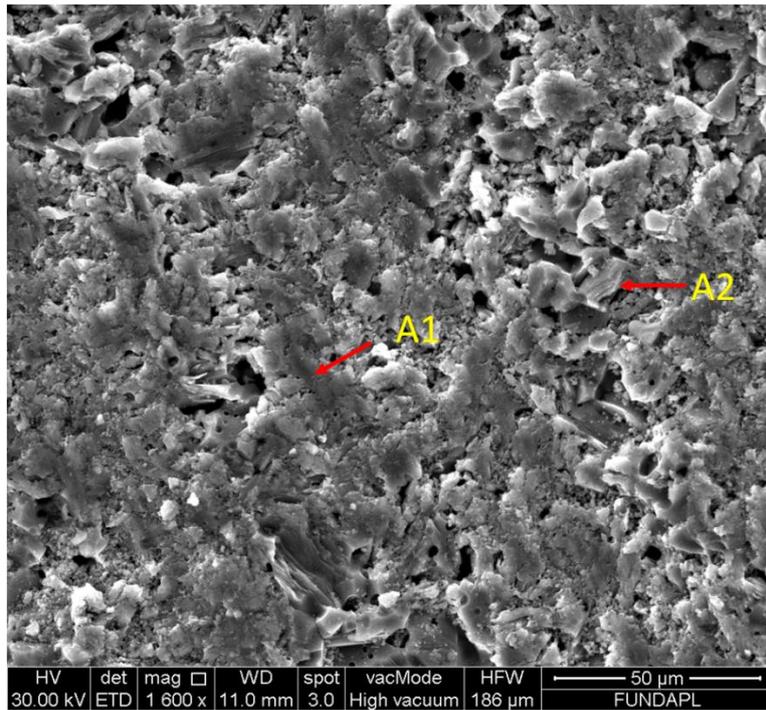
La figure IV.6 représente les courbes de coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue d'échantillons Ti<sub>2</sub>AlN dense laissé 1 jour après polissage sous différentes chargement (1, 4,7 et 10N).



**Figure IV.6** Coefficient de friction de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlN Dense (1 jour)

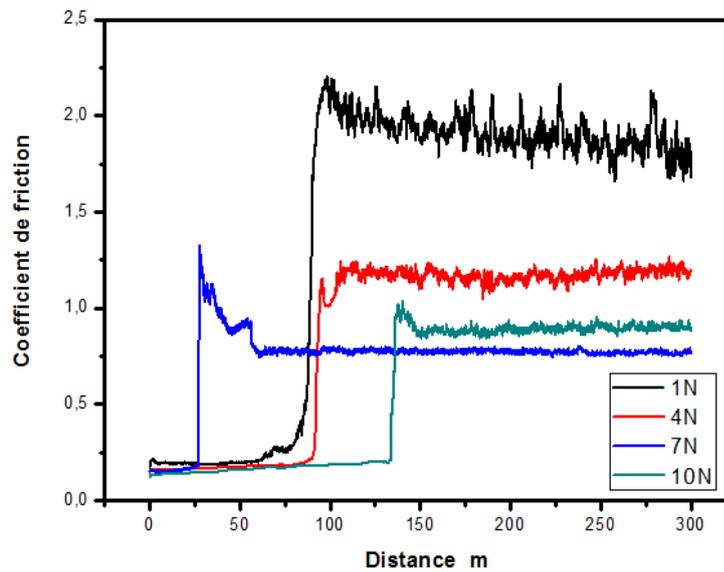
On remarque qu'avec l'augmentation de la charge, une diminution du coefficient de frottement est constatée, cette diminution est due probablement à la fracturation de la phase MAX  $Ti_2AlN$  (enlèvement des particules microscopique) qui jouent le rôle d'un lubrifiant solide a haut température [45].

#### 4.1- Analyses de trace d'usure de l'échantillon de un jour :



**Figure IV.7** Imagerie en microscopie électronique à balayage (EDS) de la trace d'usure du l'échantillon de un jour et l'analyses chimique ponctuelle sur les points A1 et A2

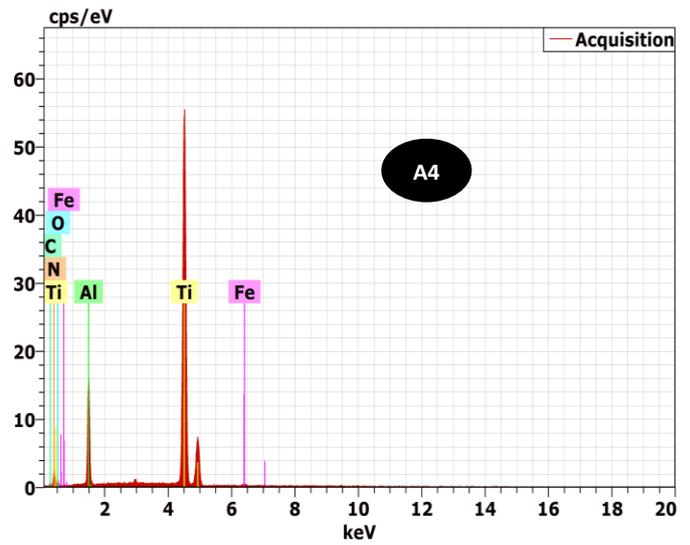
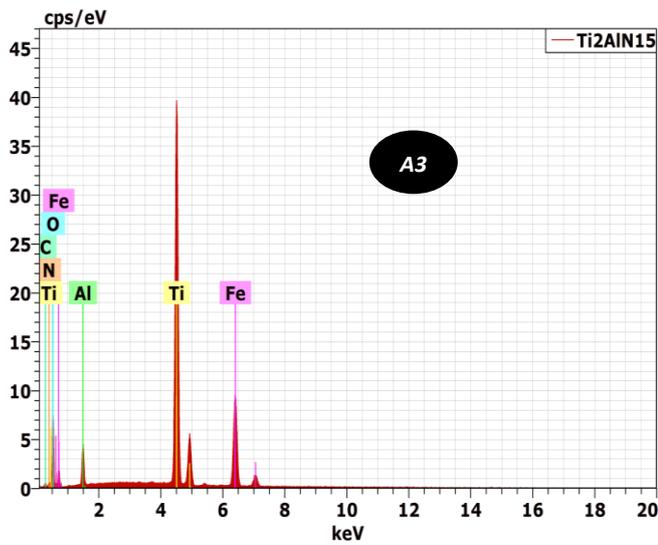
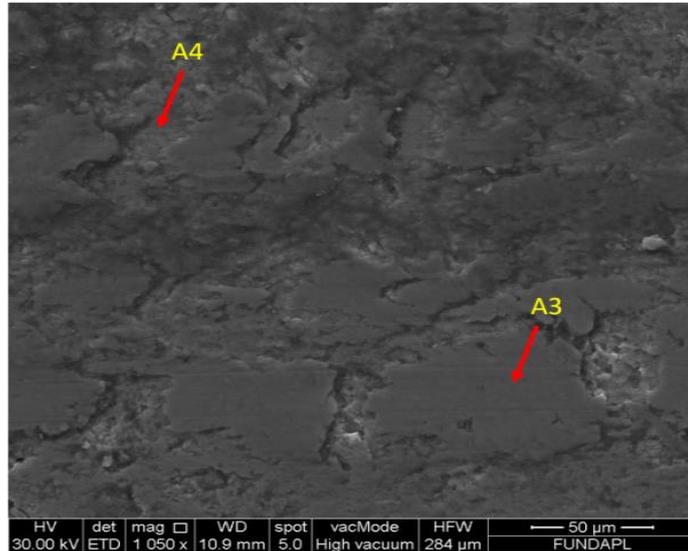
L'imagerie en microscopie à balayage (MEB) sur figure IV.7. Montre la trace d'usure de cet échantillon pour une charge de 10N contre l'acier. L'analyse chimique ponctuelle indique que les points A1 et A2 contiennent les éléments Titane Aluminium et Azote, ce qui confirme que le frottement n'a pas engendré l'oxydation de la phase max  $Ti_2AlN$ .



**Figure IV.8** Coefficient de friction de la phase MAX  $Ti_2AlN$  Dense (10 jours)

La figure IV.8 représente les courbes de coefficients de friction d'un échantillon de  $Ti_2AlN$  dense laissé 10 jours après polissage. On remarque que avec l'augmentation de la charge, le coefficient de friction diminue. Cette diminution est due probablement à la formation des hydroxydes sur la surface après dix jours de polissage, puis le frottement va engendrer la fracturation d'oxydes, la quantité d'oxydes fracturés augmente avec l'augmentation de la charge ce qui mène à la diminution du coefficient de frottement ; ces oxydes jouent le rôle d'un lubrifiant solide, donc on peut dire qu'un mécanisme d'abrasion à 3 corps fermés est l'hypothèse la plus proche.

#### 4.2- Analyse de la trace d'usure de l'échantillon de dix jours :



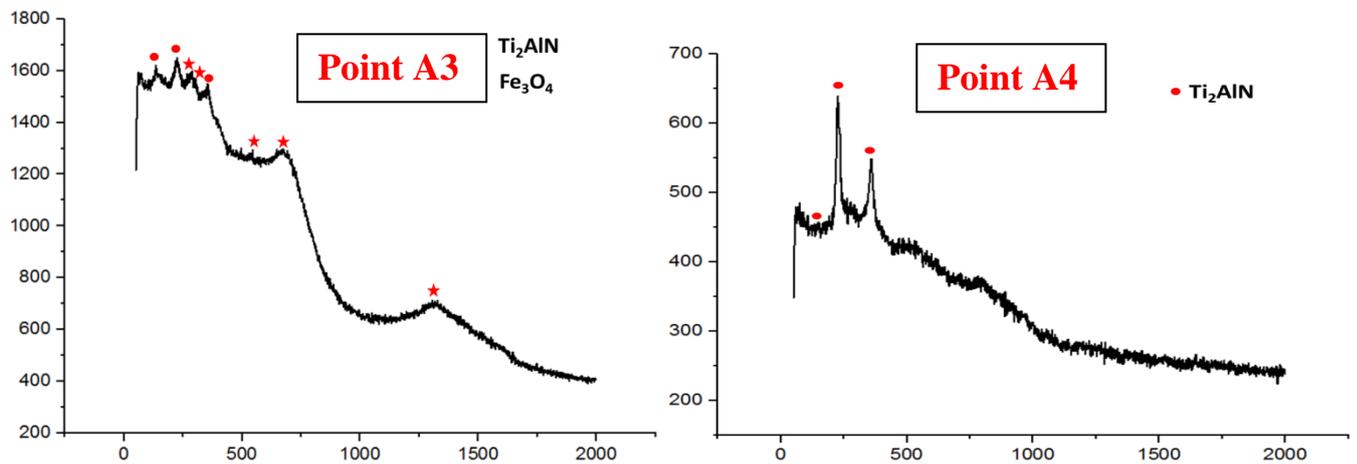
**Figure IV.9** Imagerie en microscopie électronique à balayage (EDS) de la trace d'usure du l'échantillon de dix jours et l'analyses chimique ponctuelle sur les points A3 et A4.

La figure ci-dessus représente une imagerie MEB de la piste d'usure de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN dense après dix jours de polissage, on remarque des tribo-filmes compacter et étalé sur la piste d'usure.

L'analyse chimique ponctuelle du point A4 sur la trace d'usure représente la phase max  $Ti_2AlN$ , par contre sur le point A3 (tribo-film) indique la formation l'oxyde de fer ce qui confirme qu'un transfert de matière de la bille vers le substrat. Donc un mécanisme d'usure abrasive a trois corps ferme (fracturation), puis un autre mécanisme adhésif est l'hypothèse la plus proche.

#### 4.3- Analyse Raman :

La figure IV.10 représente l'analyse Raman de l'échantillon  $Ti_2AlN$  dense après dix jours de polissage sur la piste d'usure au niveau des points A3 et A4

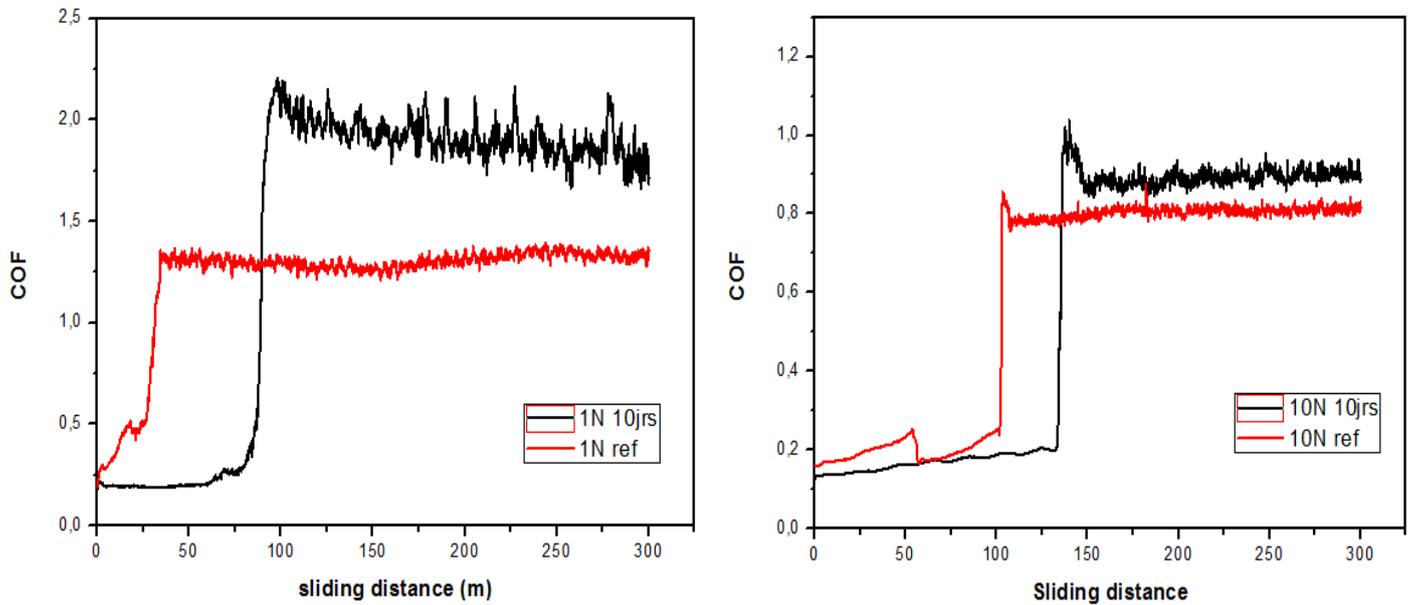


**Figure IV.10** L'analyse Raman de la trace d'usure de l'échantillon  $Ti_2AlN$  dense après dix jours de polissage au niveau des points A3 et A4

L'analyse Raman de l'échantillon  $Ti_2AlN$  dense après dix jours de polissage sur la piste d'usure au niveau des points A3 et A4 confirme les résultats de l'analyse chimique ponctuelle lors des examens au microscope électronique à balayage, ou l'analyse Raman confirme que le point A4 correspond à la phase MAX  $Ti_2AlN$  et le point A3 correspond aux oxydes de fer  $Fe_3O_4$ .

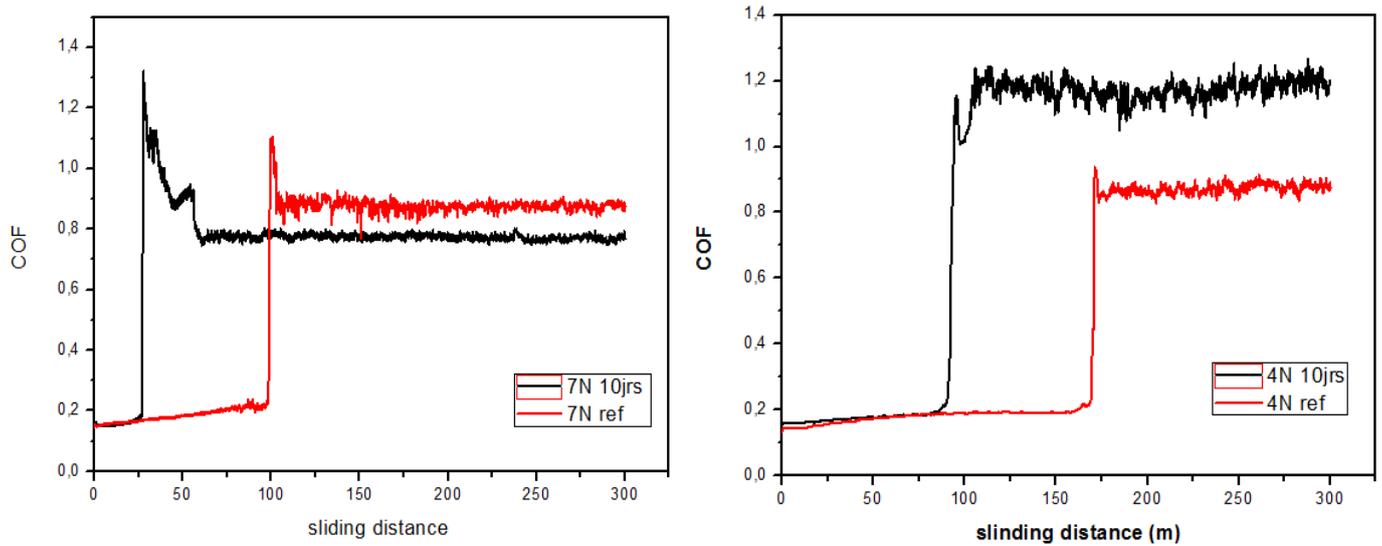
Donc l'hypothèse d'un transfert de matière de la bille vers le substrat ainsi que le frottement a engendré la formation des oxydes de fer transféré sur le substrat lors des essais du pion sur disque est confirmée.

Les mécanismes d'usure probable lors de cette étude sont deux mécanismes, un mécanisme abrasion a trois corps fermés (fracturation), et un autre mécanisme adhésif.



**Figure IV.11** Coefficient de friction de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlN Dense (un jour et dix jours) sous les charges 1 et 10 N.

Aussi on remarque que la période transitoire augmente lors de l'application des charges de 1 et 10N de l'échantillon de 10jours, par contre cette période transitoire est réduite sur l'échantillon référence (1 jour après polissage), ces résultats obtenus nous a permis de faire une hypothèse qui est basée sur la formation des hydroxydes de titane a la surface, ce qui a permet un allongement de la période transitoire.



**Figure IV.12** Coefficient de friction de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlN Dense (un jour et dix jours) sous les charges 4 et 7 N.

Par contre lors de l'application des charges 4 et 7N on a remarqué une diminution de la période transitoire du probablement de la non homogénéité de la distribution des répartitions d'hydroxydes a la surface de l'échantillon.

**5- Calcule d'usure :**

$$W = \frac{M_i - M_f}{\rho \cdot D \cdot F} [\text{mm}^3/\text{Nm}]$$

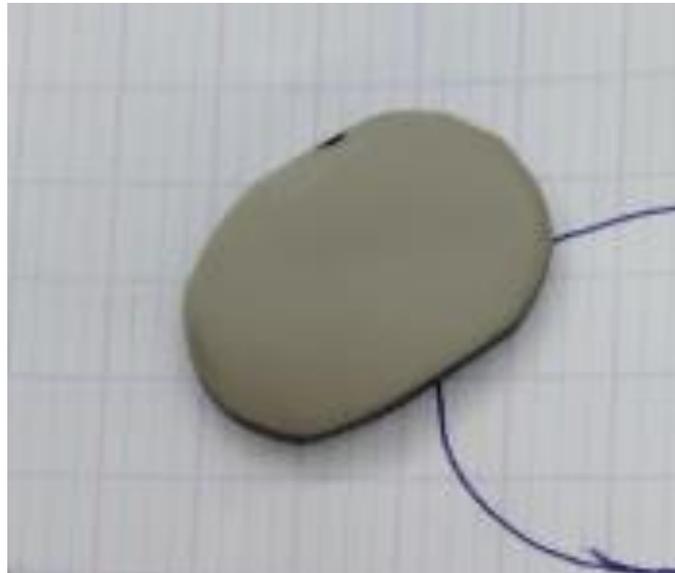
|                                    |                | La charge (N)         |                       |                        |                        |
|------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
|                                    |                | 1                     | 4                     | 7                      | 10                     |
| Echantillon de un jour             | Masse initiale | 8.6295                | 8.6293                | 8.6263                 | 8.6133                 |
|                                    | Masse finale   | 8.6293                | 8.6263                | 8.6133                 | 8.5970                 |
| Echantillon de 10 jours            | Masse initiale | 7.3339                | 7.3388                | 7.3709                 | 7.3988                 |
|                                    | Masse finale   | 7.3335                | 7.3339                | 7.3388                 | 7.3709                 |
| Taux d'usure [mm <sup>3</sup> /Nm] | Un jour        | 1,54.10 <sup>-4</sup> | 5,8.10 <sup>-4</sup>  | 14,36.10 <sup>-4</sup> | 12,52.10 <sup>-4</sup> |
|                                    | Dix Jours      | 3,09.10 <sup>-4</sup> | 9,28.10 <sup>-4</sup> | 35,35.10 <sup>-4</sup> | 21,57.10 <sup>-4</sup> |

**Tableau IV.1** Taux d'usure et perte de masse de l'échantillon dense

## **6- Echantillon Poreux :**

Dans le but de voir l'effet de la porosité sur la formation des hydroxydes, et par conséquent sur le comportement tribologique. On a opté de faire une étude du comportement tribologique sur la nouvelle phase Ti<sub>2</sub>AlN mais avec un taux de porosités supérieures que celui de l'échantillon précédent,

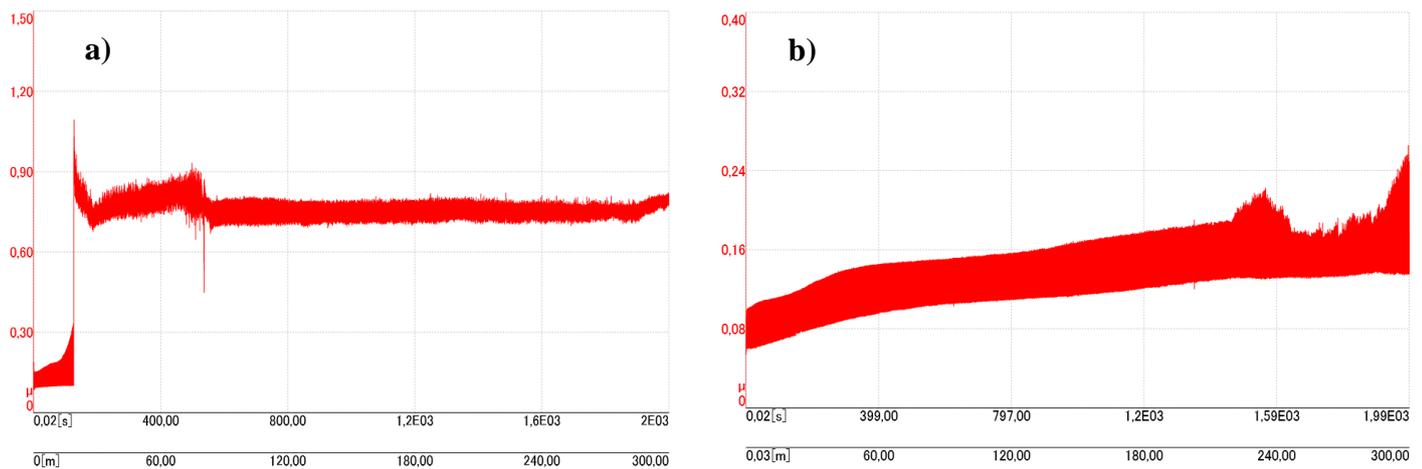
Les essais du pion sur disque ont été réalisés sur des échantillons de forme elliptique avec les dimensions de 20mm de longueur et 2 mm d'épaisseur, la figure ci-dessous représente l'échantillon utilisé pour les essais tribologiques.



**Figure IV.13 :** l'échantillon poreux utilisé pour les essais tribologiques.

### **6.1- Essais Pion sur disque :**

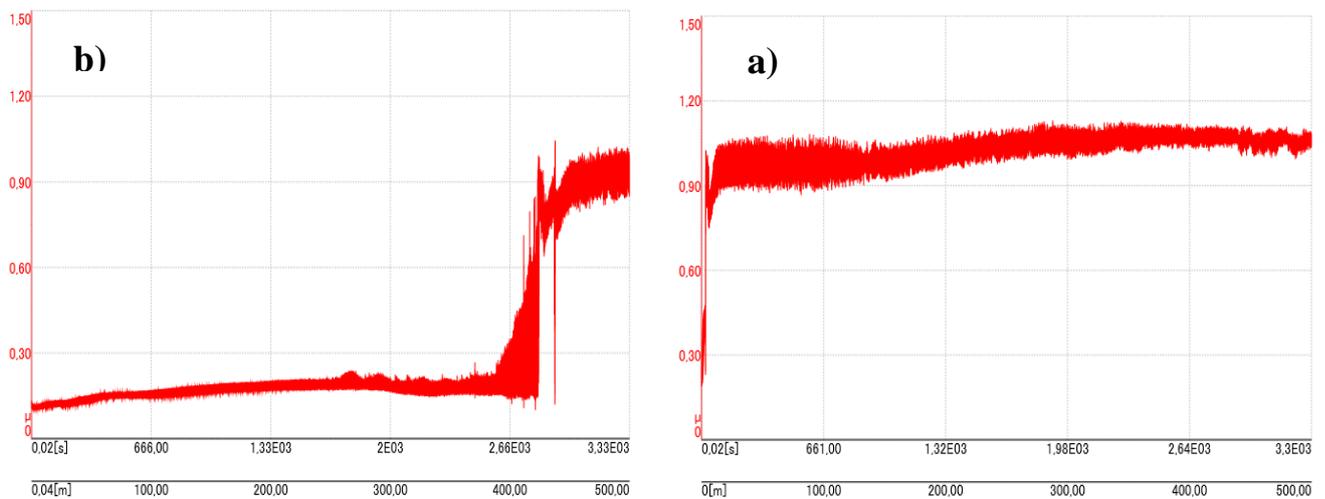
La figure **IV.14** représente les courbes de coefficient de friction en fonction de la distance de glissement lors d'essai du pion sur disque sur l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN poreux après un jour de polissage et un autre essai tribologique après deux mois de polissage) en appliquant la charge 10N.



**Figure IV.14** : Coefficient de friction de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN Poreux en fonction de la distance de glissement a) après un jour de polissage b) après deux mois de polissage.

La figure ci-dessus représente les résultats des essais tribologique pion sur disque ou on remarque que la période transitoire sur l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN poreux après un polissage de un jour était de l'ordre de 20m, par contre sur l'échantillon qui a été laissé deux mois on a constaté que le coefficient de friction n'a pas atteint la valeur de 0,9. Ce qui nous a mené à dire que la distance de 300m n'était pas suffisante pour atteindre le régime permanent. Donc une augmentation de la période transitoire a été confirmée à cause de la formation des hydroxydes à la surface de l'échantillon.

Pour accélérer la formation des hydroxydes on a proposé de mettre l'échantillon pendant un jour dans l'eau et un autre échantillon dans l'acétone, pour assurer que ce dernier empêche la formation des hydroxydes sur la surface, puis nettoyé par ultrason.



**Figure IV.15** Coefficient de friction de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN Poreux en fonction de la distance de glissement a) mis dans l'acétone b) mis dans l'eau.

On remarque que la période transitoire augmente lors de la mise de l'échantillon 24h dans l'eau par rapport à l'échantillon mis dans l'acétone, où la période transitoire avait une distance négligeable car le réactif a empêché la formation des hydroxydes, alors qu'on remarque l'augmentation de cette période. Pour l'échantillon mis dans l'eau ou la période transitoire a parcouru une distance d'environ 400m, l'augmentation de la période transitoire est due sûrement à la formation des hydroxydes sur la surface.

## *Conclusion Générale*

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement tribologique de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlN élaboré par Hot pressing HP (fourni par le laboratoire MAX\MXéne research group Drexel University Philadelphia USA). L'étude tribologique dans notre cas consiste à faire des essais par la méthode du pion sur disque en utilisant une bille en acier 100Cr6 comme antagoniste.

- Les résultats des diffractions des rayons X, on permet d'identifier les phases existantes sur les échantillons utilisées dans cette étude, ou le dépouillement des phases par le logiciel X'pert High Score a indiqué que la phase Ti<sub>2</sub>AlN qui est dominante avec la présence de certains impuretés comme le TiN pour certain échantillons.
- Le comportement tribologique de la phase max Ti<sub>2</sub>AlN a donnée un coefficient de friction qui varie entre [0,7 – 0,9], ce qui concordant avec les recherches antérieur pour la majorité des phases MAX contre différentes antagonistes.
- Le taux d'usure de l'échantillon Ti<sub>2</sub>AlN dense varie entre  $1,54.10^{-4}$  et  $14,36.10^{-4}$  ce qui est relativement élevée par rapport à la résistance des céramiques.
- L'augmentation de la charge influe directement sur le coefficient de friction, où les particules de la phase max Ti<sub>2</sub>AlN jouent un rôle essentiel dans la diminution de coefficient de friction, ces derniers ont un caractère lubrifiant à haut température.
- Les porosités ont un effet positif sur l'allongement de l'étape transitoire (COF $\approx$ 0.20, et sans usure).
- les porosités dans notre cas représentent des sites qui favorisent la formation des hydroxydes.

- Les résultats de l'échantillon poreux montrent que la distance de la période transitoire supérieure à l'échantillon dense a cause de formation des hydroxydes, ces derniers jouent un rôle de lubrifiant solide.

### References bibliographiques :

- [1] Jeitschko, W., Nowotny, H. & Benesovsky, F. Kohlenstoffhaltige ternaire Verbindungen (H-Phase). *Monatshefte für Chemie* **332**, 2–6 (1963).
- [2] D.T. Wan, C.F. Hu, Y.W. Bao, Y.C. Zhou. Effect of SiC particles on the friction and wear behavior of Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>-based composites. *Wear* 262 (2007) 826–832.
- [3] Nidul. C; Ghosh Sandi; P. Harimkar. Microstructure and wear behaviour of spark plasma sintered Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC composites. *Ceramics International* 39 (2013) 4597–4607.
- [4] Zengshi Xu, Bing Xuea, Xiaoliang Shi, Qiaoxin Zhang, Wenzheng Zhai, Jie Yao & Yufu Wang. Sliding Speed and Load Dependence of Tribological Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiAl Composite. *Tribology Transactions*, 58: 87–96, 2015.
- [5] V.Ivchenko, M.Lesnaya, V.Nemchenko, T. Y. K. some physical properties of ternary compounds in the system Ti-Al-C. *Powder Metall. Met. Ceram.* **5**, 367–369 (1976).
- [6] V.Ivchenko, T. Y. K. Abrasive properties of the ternary compounds in the systems Ti-Al-C and Ti-Al-N. *Powder Metall. Met. Ceram.* **8**, 626–628 (1976).
- [7] Barsoum, M. W. & El-Raghy, T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1953–1956 (1996).
- [8] Procopio, a T. & Barsoum, M. W. Characterization of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 333–337 (2000).
- [9] M.W. Barsoum and T. El-Raghy. The MAX phases : unique new carbide and nitride materials. *American Scientist*, 89 :334\_343, 2001.
- [10] Palmquist, J. P. *et al.* Mn<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases in the Ti-Si-C system studied by thin film synthesis and ab initio calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater Phys.* **70**, 1–13 (2004).

- [11] El-Raghy, T., Barsoum, M. W., Zavaliangos, A. & Kalidindi, S. R. Processing and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: II; Effect of Grain Size and deformation Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 2855–2860 (1999).
- [12] Barsoum, M. . Fundamentals of Ceramics. (2002).
- [13] M.W. Barsoum. Fundamentals of ceramics. Mc Graw-Hill, 1997.
- [14] Thèses doctorat (Alexandra SOUCHET) Comportement tribologique d'une phase MAX: Transition et effets d'échelle sur différents Ti<sub>3</sub>SiC.
- [15] Anselmi-Tamburini, U., et al., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering A*, 2005. 394(1-2): p. 139-148.
- [16] Vanmeensel, K., et al., Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. *Acta Materialia*, 2005. 53(16): p. 4379-4388.
- [17] Atkinson, H. & Davies, S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview. *Metall. Mater. Trans. A* 31A, 2981–3000 (2000).
- [18] Y.M. Luo, S.Q. Li, J. Chen, R.G. Wang, J.Q. Li and W. Pan, Effect of composition on properties of alumina/titanium silicon carbide composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2002) 85 3099-3401.
- [18] M.W. Barsoum. Fundamentals of ceramics. Mc Graw-Hill, 1997.
- [19] M.W. Barsoum, "The Mn+1AX<sub>n</sub> Phases: A New Class of Solids,
- [20] Synthesis and characterization of Hf<sub>2</sub>PbC, Zr<sub>2</sub>PbC and M<sub>2</sub>SnC (M=Ti, Hf, Nb or Zr).
- [21] Barsoum, M. W. *MAX Phases: properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*.(2013).
- [22]. M.W. Barsoum. Fundamentals of ceramics. Mc Graw-Hill, 1997.
- [23] J. LUBLINER : Plasticity Theory. University of California, Berkeley, 2008.
- [24] Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations Monte Carlo N. Desbiens, E. Bourasseau , J.-B. Maillet , C. Denoual (2009)
- [25] Prediction study of structural and elastic and properties under pressure effect of M<sub>2</sub>SnC (M = Ti, Zr, Nb, Hf).

[26] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos and S. Kalidindi, Processing and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>SiC. Part II: Effect of Grain Size and Deformation Temperature., J. Amer. Cer. Soc. 82, 2855-2859 (1999).

[27] N. Tzenov and M. W. Barsoum, .Synthesis and Characterization of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, J. Amer. Cer. Soc. , 83, 825 (2000).

[28] Thèse de doctorat Adel Haddad ; Traitement thermochimique et comportement Tribologique Des Phases MAX.

[29] Nicolas FILLOT. ETUDE MÉCANIQUE DE L'USURE Modélisation par Eléments Discrets des débits de troisième corps solide. , *L'Institut Natl. Des Sci. Appliquées Lyon* (2004).

[30]. Stachowiak, G. W. Materials, Mechanisms and Practice. *Wear* 480

[31] IONESCU, C. Caractérisation des mécanismes d'usure par tribocorrosion d'alliages modèles Ni – Cr. *ÉCOLE Cent. PARIS* (2012). doi:10.1107/S0021889809016690

[32] MEZLINI, S. ETUDE DE L'USURE PAR ABRASION D'ALLIAGES D'ALUMINIUM. *Ec. Cent. LYON* 29–30 (2003).

[33] BARRAU, O. ÉTUDE DU FROTTEMENT ET DE L'USURE D'ACIER À OUTILS DE TRAVAIL À CHAUD. *L'Institut Natl. Polytech. Toulouse* (2004).

[34] Alexandra SOUCHET, Comportement tribologique d'une phase MAX: Transition et effets d'échelle sur différents Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. 2004, Thèse de l'école centrale de lyon.

[35] G.W. Stachowiak and A.W. Batchelor. Engineering Tribology (Second Edition). Butterworth Heinemann, 2001.

- [36] S. Ducret, C. Pailler-Mattéi, V. Jardret, R. Vargiolu, and H. Zahouani. Friction characterisation of polymers abrasion (UHMWPE) during scratch tests : single and multi-asperity contact. *Wear*, 255 :1093\_1100, 2003.
- [37] Myhra, S., Summers, J. W. B. & Kisi, E. H. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> - a layered ceramic exhibiting ultra-low friction. *Mater. Lett.* **39**, 6–11 (1999).
- [38] El-Raghy, T., Blau, P. & Barsoum, M. W. Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Wear* **238**, 125–130 (2000).
- [39] Gupta, S., Filimonov, D., Zaitsev, V., Palanisamy, T. & Barsoum, M. W. Ambient and 550°C tribological behavior of select MAX phases against Ni-based superalloys. *Wear* **264**, 270–278 (2008).
- [40] Journal of Ceramic Processing Research. Vol 13 ,Special .1, pp.s149-s153 (2012).
- [41] <https://elearn.univouargla.dz/20132014/courses/PF/document/Procedesnonconventionnels.pdf?cidReq=PF>
- [42] Colombi, P., Zanola, P., Bontempi, E. & Depero, L. E. Modeling of glancing incidence X-ray for depth profiling of thin layers. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **62**, 554–557 (2007).
- [43] Thibault, S. Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés. *Thèse Dr. Univ. CAEN* (2009).
- [44] S. Gupta, M.W. Barsoum, On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding, *Wear* 271 (2011) 1878– 1894.
- [45] S. Gupta a, D. Filimonov, T. Palanisamy b, M.W. Barsouma, Tribological behavior of select MAX phases against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at elevated temperatures, *Journal Science Direct; Wear* 265 (2008) 560–565.